N° D'ORDRE au C.N.R.S.

A. O. 10779

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR

par

Pierre NICOLET

ETUDES DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES POLYMERES DU BIS (INDENYL-1)

Soutenue le 18 décembre 1974

MM.	C. CAULLET, Professeur	Président
	E. MARECHAL, Professeur	Rapporteur
	A.UNANUE, Maître de Conférences	Examinateur

N° D'ORDRE au C.N.R.S.

A. O. 10779

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR

par

Pierre NICOLET

ETUDES DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

DES POLYMERES DU BIS (INDENYL-1)

Soutenue le 18 décembre 1974

MM. C. CAULLET, Professeur — Président

E. MARECHAL, Professeur — Rapporteur

A.UNANUE, Maître de Conférences — Examinateur

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Que Monsieur le Professeur PASTOUR, Recteur de l'Académie de Nancy, ancien Directeur de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen, et Monsieur DARRIGO, Directeur de cette Ecole, qui m'ont permis de poursuivre ces recherches dans les laboratoires de l'INSCIR, trouvent ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

J'exprime à Monsieur le Professeur CAULLET qui a bien voulu me faire l'honneur de présider mon jury, l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie Monsieur UNANUE, Maître de Conférences, de s'être intéressé à cette étude en acceptant de faire partie de mon jury de thèse.

J'exprime à Monsieur le Professeur MARECHAL qui a dirigé ces travaux, ma vive reconnaissance pour la bienveillance dont il a toujours fait preuve à mon égard.

S O M M A I R E

pages

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE

Rappels généraux 3

DEUXIEME PARTIE

Techniques expérimentales

A - Préparation du Monomère 28

B - Technique de Polymérisation 29

C - Technique de Fractionnement 32

D - Technique d'Hydrogénation 35

E - Détermination de dn/dc 36

F - Osmométrie 39

G - Centrifugation (critère de solubilité) et Photogoniodiffusimétrie 42

H - Viscosimétrie 45

I - Chromatographie sur Gel Perméable (GPC) 47

J - Analyse Thermique Différentielle (ATD) 50

K - Autres Techniques 51

S O M M A I R E (2)

pages

TROISIEME PARTIE

Résultats expérimentaux et discussions

I - Polymérisations et Fractionnements 52

II - Etude de l'Incrément d'Indice 58

III - Etude par Osmométrie 62

IV - Etude par Diffusion de la Lumière 64

V - Etude par Viscosimétrie 72

VI - Etude par Chromatographie sur Gel Perméable 78

VII - Etude par Analyse Thermique 106

VIII - Discussion générale 108

CONCLUSION 113

BIBLIOGRAPHIE 114

I N T R O D U C T I O N

Parmi les nombreux monomères dérivés de l'indène, synthétisés par MARECHAL et ses collaborateurs (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7), le bis (indényl - 1) tient une place très particulière.

C'est en effet le seul diène dont les deux systèmes éthylétiques sont suffisamment près l'un de l'autre pour pouvoir interréagir lors de la polymérisation.

Le bis (indényl - 1) a été isolé pour la première fois par COURTOT et GRIGNARD (8) sous le nom de biindényle - 1,1' et MARECHAL a mis au point deux nouvelles méthodes de synthèse (9).

Les premières polymérisations du bis (indényl - 1) ont été faites par MARECHAL qui a obtenu des polymères ayant des viscosités intrinsèques atteignant 1,5 100 cm3/g.

Nous avons cherché à déterminer les coefficients K et α, de l'équation empirique de MARK-HOUWINK, du poly bis (indényl - 1) en mesurant les masses molaires moyennes en poids $\bar{M}p$ par diffusion de la lumière.

Il nous a fallu procéder à plusieurs fractionnements et nous avons dû déterminer la valeur de l'incrément d'indice (dn/dc) dans le solvant utilisé en photogoniodiffusimétrie.

Nous l'avons également mesuré dans d'autres solvants afin de vérifier la loi expérimentale de GLADSTONE et DALE.

Parallèlement, nous avons déterminé les masses molaires moyennes en nombr $\bar{M}n$ par mesure de la pression osmotique chaque fois que cela a été possible. En effet, la grande polydispersité du poly bis (indényl - 1) entraîne une dérive importante par suite de la diffusion à travers la membrane des macromolécules les plus petites présentes dans les polymères de faibles masses molaires.

Les membranes utilisées conviennent pour des molécules de masses molaires supérieures à 20 000.

Nous avons également mesuré, pour certaines fractions de polymère, les viscosités intrinsèques et les masses molaires dans des solvants variés, et aussi dans un couple solvant-précipitant isoréfringent en se rapprochant du point de précipitation afin d'étudier l'influence de l'appauvrissement du solvant sur le terme k' de l'équation de HUGGINS-KRAEMER (11) ainsi que sur le second coefficient du viriel et le rayon de giration.

Nous avons procédé à plusieurs polymérisations dans des conditions de concentrations variées en monomère et en amorceur, et pour des durées croissantes dans chaque cas.

La mesure des viscosités intrinsèques d'une part, des masses molaires, des rayons de giration et des seconds coefficients du viriel d'autre part, a permis d'amorcer une discussion sur les branchements du poly bis (indényl-1).

Certaines difficultés apparues au cours de ce travail, en particulier la disparition permanente de polymère insoluble en cours de fractionnement, nous ont conduits à admettre la possibilité de pontages au niveau de doubles liaisons résiduelles, ce qui nous a amenés à étudier l'hydrogénation catalytique des polymères.

Nous avons repris et complété l'étude des propriétés physico-chimiques du poly bis (indényl - 1) par chromatographie sur gel perméable (GPC) préparative et analytique.

Nous avons pu enfin aborder une étude des caractéristiques thermiques du poly bis (indényl - 1) par l'analyse thermique différentielle (ATD).

Dans une première partie, nous rappellerons les principes essentiels de la Diffusion de la Lumière. Nous donnerons également quelques résultats expérimentaux concernant le poly-indène (12).

Dans la deuxième partie, nous préciserons les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail.

Dans la troisième partie, nous donnerons nos résultats expérimentaux, en terminant par une discussion générale de ces résultats.

P R E M I E R E P A R T I E

RAPPELS GENERAUX

A. ELEMENTS DE LA THEORIE DE LA DIFFUSION DE LA LUMIERE (13)

Lorsqu'un faisceau de lumière rencontre un très petit obstacle, une très faible partie de la lumière est diffusée dans toutes les directions. Les différentes théories exposées brièvement ici permettent de relier cette diffusion à la masse des particules diffusantes.

A-1. CAS DES PARTICULES PETITES DEVANT LA LONGUEUR D'ONDE : THEORIE DE RAYLEIGH

Si un rayon lumineux polarisé rectilignement tombe sur une particule polarisable, une molécule gazeuse par exemple, celle-ci acquiert le moment dipolaire oscillant :

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \qquad 1$$

α : polarisabilité de la molécule

$\vec{E}$: champ électrique de la radiation luminouse

En appelant Eo, l'amplitude de l'onde incidente, nous aurons :

$$E = E_o \cos \left\{ \frac{2\pi}{\lambda} (ct - x) \right\} \qquad 2$$

où c et λ sont la célérité et la longueur d'onde de la lumière incidente dans le milieu, et t le temps.

Le champ électrique émis par le dipôle oscillant est :

$$\vec{E}_{diff.} = - \frac{1}{rc^2} \cdot \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial t^2} \cdot \sin \Phi \qquad 3$$

r : distance entre la molécule et le point d'observation

Φ : angle des deux champs $\vec{E}$ diff et $\vec{E}$

L'intensité étant proportionnelle au carré de l'amplitude, on obtient l'intensité diffusée par une molécule gazeuse en fonction de l'intensité incidente Io :

$$i_{diff.} = \frac{16\pi^4}{r\,\lambda^4}\,\alpha^2\,I_o\,\sin^2\Phi \qquad 4$$

Dans le cas de la lumière non polarisée, il faut décomposer le champ électrique suivant deux directions orthogonales Oy et Oz, toutes deux orthogonales à la direction Ox du rayon incident.

L'intensité diffusée totale est la somme des intensités diffusées partielles :

$$i_{diff.} = \frac{8\,\pi^4\,I_o\,\alpha^2}{r^2\,\lambda^4}\,(\sin^2\Phi_y + \sin^2\Phi_z) \qquad 5$$

ou encore :

$$i_{diff.} = \frac{8\,\pi^4\,I_o\,\alpha^2}{r^2\,\lambda^4}\,(1 + \cos^2\theta) \qquad 6$$

en appelant θ l'angle du rayon diffusé avec le rayon incident.

L'expression 6 montre que l'intensité diffusée est la même pour des angles symétriques par rapport à $\theta = 90°$.

On définit le rapport de RAYLEIGH pour une molécule :

$$R_\theta = \left(\frac{i_{diff.}\cdot r^2}{I_o}\right)_\theta \qquad 7$$

Pour ν molécules par unité de volume, et compte tenu de 6, 7 devient :

$$R_\theta = \frac{8\,\pi^4\,\alpha^2\,\nu}{\lambda^4}\,(1 + \cos^2\theta) \qquad 8$$

Les équations de MAXWELL permettent de relier la polarisabilité à la constante diélectrique ε, et donc au carré de l'indice de réfraction :

$$4\,\pi\nu\alpha = \frac{\varepsilon - \varepsilon_o}{\varepsilon_o} = \frac{n^2 - n_o^2}{n_o^2} \qquad 9$$

n_o étant relatif au milieu et n à la molécule.

La concentration en nombre ν est liée à la concentration en poids c :

$$\nu = \frac{N\,c}{M} \qquad 10$$

N : nombre d'Avogadro

M : masse molaire des particules

La longueur d'onde λ_o de la lumière incidente dans le vide est :

$$\lambda_o = n_o\,\lambda \qquad 11$$

En introduisant 9, 10 et 11 dans la relation 8, on obtient :

$$R_\theta = \frac{\pi^2}{2\,\lambda_o^4}\left(\frac{n^2 - n_o^2}{c}\right)\frac{M\,c}{N}\,(1 + \cos^2\theta) \qquad 12$$

Dans le cas d'une solution, les molécules ne sont plus indépendantes. La relation 12 doit être modifiée en tenant compte des fluctuations de densité et de concentration mettant en jeu des variations d'énergie, et devient :

$$R_\theta = \frac{2\,\pi^2\,R\,T}{\lambda_o^4\,N}\,n_o^2\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2\frac{c}{\frac{\partial P}{\partial c}}\,(1 + \cos^2\theta) \qquad 13$$

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue

$\frac{dn}{dc}$: incrément d'indice

P : pression osmotique

En appelant B et D les second et troisième coefficients du viriel, la pression osmotique s'écrit :

$$P = RT\left(\frac{c}{M} + B\,c^2 + D\,c^3 + \ldots\right) \qquad 14$$

En dérivant 14, on obtient :

$$\frac{dP}{dc} = RT\left(\frac{1}{M} + 2\,B\,c + 3\,D\,c^2 + \ldots\right) \qquad 15$$

En introduisant 15 dans la relation 13, et en faisant $\theta = 90°$, on pourra écrire :

$$\left\{ \frac{2\,\pi^2\, n_o^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2}{\lambda_o^4\, N} \right\} . \frac{c}{R_{90}} = \frac{1}{M} + 2Bc + 3Dc^2 \qquad 16$$

En rassemblant dans la même constante K tous les termes entre crochets de la relation 16, cette relation devient :

$$\frac{K\,c}{R_{90}} = \frac{1}{M} + 2\,Bc + 3\,Dc^2 \qquad 17$$

On voit que si l'on porte sur un graphique $\frac{K\,c}{R_{90}}$ en fonction de c et qu'on extrapole à concentration nulle, on obtient la masse molaire par l'inverse de l'ordonnée à l'origine, et le terme 2 B par la pente.

On peut montrer que la masse molaire ainsi obtenue est la masse molaire moyenne en poids $\overline{Mp}$ dans le cas d'un système polydispersé.

Pour le composant i de la masse M_i et à la concentration c_i, on a :

$$\frac{K\,c_i}{R_{90}} = \frac{1}{M_i} = \frac{c_i}{c_i\, M_i} \qquad 18$$

Soit pour l'ensemble des composants :

$$\frac{K\,c}{R_{90}} = \frac{\Sigma\, c_i}{\Sigma\, c_i\, M_i} = \frac{1}{Mp} \qquad 19$$

Turbidité

Comme l'énergie diffusée entraîne une diminution correspondante de l'énergie transmise, on peut définir la turbidité τ du milieu en opérant par analogie avec le coefficient d'extinction dans la loi de LAMBERT :

$$I = I_o\, e^{-\tau \ell} \qquad 20$$

I : intensité transmise

I_o : intensité incidente

ℓ : épaisseur traversée du milieu diffusant

En intégrant l'intensité diffusée dans toutes les directions de l'espace, soit :

$$\tau = 2\pi \int_0^{\pi} R_0 \sin\theta \, d\theta \qquad (21)$$

on obtient :

$$\tau = \frac{16\pi}{3} R_{90} = \frac{8\pi}{3} R_0 \qquad (22)$$

Et en posant la constante :

$$H = \frac{16\pi}{3} K = \frac{32\pi^3 n_o^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2}{3\lambda_o^4 N} \qquad (23)$$

on trouve l'expression :

$$\frac{H c}{\tau} = \frac{1}{M} + 2Bc \qquad (24)$$

Dépolarisation

Dans le cas de molécules anisotropes, il y a dépolarisation d'un rayon incident polarisé. Il faut alors introduire un terme correctif : le facteur de CABANNES :

$$Fc = \frac{6 + 6\rho_u}{6 - 7\rho_u} \qquad (25)$$

ρ_u : facteur de dépolarisation

$$\rho_u = \frac{I_H(90) - I_H^o(90)}{I_V(90) - I_V^o(90)} \qquad (26)$$

Dans la relation 26, les intensités sont mesurées pour $\theta = 90°$, l'indice o correspondant au solvant pur, H et V aux composantes horizontale et verticale de la lumière diffusée.

Le facteur de dépolarisation pourra être négligé pour les grosses molécules (35).

Dans le cas contraire, nous aurons :

$$R\,90_{\text{anisotrope}} = Fc \times R\,90_{\text{isotrope}} \qquad 27$$

Effet de covolume et d'interaction

L'écart entre un gaz réel et un gaz parfait est caractérisé par un coefficient B'.

Pour n molécules de gaz occupant un volume V, on peut écrire :

$$P = RT \left\{ \frac{n}{V} + B' \left(\frac{n}{V}\right)^2 \right. \qquad 28$$

En posant la concentration $c = \frac{n\,M}{V}$, 28 devient :

$$P = RT \left(\frac{c}{M} + B' \frac{c^2}{M^2} \right) \qquad 29$$

B' peut être considéré comme dû à l'effet de covolume a et à l'effet d'interaction b :

$$B' = N \left(b + \frac{a}{RT} \right) \qquad 30$$

Dans le cas d'une solution de polymère, le covolume représente le volume qui, autour d'une macromolécule, est interdit aux autres.

Dans le cas des sphères, le covolume vaut quatre fois le volume moléculaire. L'effet de covolume croît rapidement avec l'asymétrie des particules. Pour des structures cylindriques, le volume exclu est égal au produit du diamètre par le carré de la hauteur. Pour des pelotes, il dépend fortement du degré d'expansion qui dépend lui-même de l'interaction du polymère avec le solvant que l'on peut ainsi évaluer.

Par comparaison des relations 14 et 29, on trouve :

$$B = \frac{B'}{M^2} \qquad 31$$

D'après la théorie de HUGGINS (36) et FLORY (37), on obtient l'expression des second et troisième coefficients du viriel :

$$B = \frac{R\,T}{V_1\,\delta^2}\left(\frac{1}{2} - \mu\right) \quad ; \quad 3D = \frac{R\,T}{V_1\,d_2^3} \qquad 32$$

V_1 : volume molaire partiel du solvant

d_2 : densité du soluté

μ : une fonction de la température

$$\mu = B_1 + \frac{\alpha}{R\,T} \qquad 33$$

B1 et α sont deux constantes relatives respectivement à l'entropie et à la chaleur de dilution.

L'interaction entre le solvant et le soluté est d'autant plus grande que μ est petit, ce qui se traduit par une pente positive.

Lorsque la pente devient nulle, cela signifie que μ est voisin de 0,5 et que le soluté est proche de la précipitation.

La relation entre D et B a été étudiée plus en détail par STOCKMAYER et CASSASSA (38).

A-2. CAS DES PARTICULES DE TAILLES COMPARABLES A LA LONGUEUR D'ONDE DE LA LUMIERE INCIDENTE : INTERFERENCES INTERNES

Lorsque la taille des particules diffusantes dépasse $\frac{\lambda}{20}$, les dipôles diffusant en des points différents d'une même particule présentent des différences de phase suffisantes pour produire des interférences internes. Ce phénomène est d'autant plus marqué que θ tend vers π.

En particulier à 90°, l'intensité diffusée par une particule de grande taille est inférieure à celle diffusée par une particule de même masse mais plus petite.

On introduit un terme correctif P (θ) :

$$R_\theta = (R_\theta)_p \,.\, P(\theta) \qquad 34$$

l'indice p étant relatif à une molécule de même masse mais plus petite.

La relation 13 s'écrit alors :

$$\frac{Kc}{R_\theta}(1 + \cos^2 \theta)P(\theta) = \frac{1}{M} + 2\,Bc + 3\,Dc^2 + \ldots \qquad 35$$

La fonction P (θ) peut être calculée pour différents modèles moléculaires.

On pose les deux constantes suivantes :

$$k = \frac{2}{\lambda} \quad \text{et} \quad s = 2 \sin \frac{\theta}{2} \qquad 36$$

λ : longueur d'onde dans le milieu (cf. 11)

A titre d'exemple, on obtient dans les cas suivants :

a) Sphère de diamètre D

$$P(\theta) = \left\{ \frac{3}{x^3}(\sin x - x \cos x) \right\}^2 \qquad 37$$

avec $x = k\,s\,\frac{D}{2}$ 38

b) Pelote de GAUSS

$$P(\theta) = \left(\frac{2}{x^2}\right)\{ e^{-x} - 1 + x \} \qquad 39$$

avec $x = k^2\,s^2\,\frac{r^2}{6}$ 40

r est la racine carrée de l'écart quadratique moyen entre les bouts de chaîne :

$$r = \sqrt{\overline{r^2}} \qquad 41$$

c) Bâtonnet de longueur L et de faible épaisseur

$$P(\theta) = \left\{ \frac{1}{x} \int_0^{2x} \frac{\sin u}{u}\,du \right\} - \left(\frac{\sin x}{x}\right)^2 \qquad 42$$

avec $x = k\,s\,\frac{L}{2}$ 43

Dans tous les cas P (θ) tend vers 1 quand θ tend vers 0.

B. CALCUL DE LA MASSE MOLAIRE

Avant d'aborder la méthode de ZIMM, nous exposerons celle de DEBYE, moins précise mais plus rapide.

B-1. METHODE DE DEBYE

Il suffit de mesurer l'intensité diffusée par les solutions aux trois angles suivants :

$$45° - 90° - 135°$$

I 90 permet de calculer R 90 et on définit la dissymétrie par le rapport :

$$Z = \frac{I(45)}{I(135)} \qquad 44$$

Il convient d'extrapoler Z à concentration nulle et l'on obtient la dissymétrie intrinsèque $\{Z\}$ qui est reliée par des tables à $P^{-1}(90)$ et au rapport $\frac{D}{\lambda}$ où D représente la dimension de la particule. Il est nécessaire de connaître la forme de la particule.

L'équation de DEBYE donne alors la masse molaire :

$$\left(\frac{K\,c}{R_{90}}\right)_{c=0} \cdot P(90) = \frac{1}{Mp} \qquad 45$$

Remarque : Z n'étant généralement pas une fonction linéaire de C, on extrapole plus facilement l'expression $\frac{1}{Z-1}$.

B-2. METHODE DE ZIMM

Elle est basée sur le fait que P (θ) tend toujours vers 1 quand θ tend vers 0 et ne nécessite aucune hypothèse initiale sur la forme de la particule.

On porte sur un graphique appelé Zimm-plot, les valeurs de $\frac{K\,c}{R_\theta}$ en ordonnée et en abscisse $\left(\sin^2\frac{\theta}{2} + K'\,c\right)$.

On tient compte du terme $(1 + \cos^2\theta)$ et de la variation du volume diffusant selon l'angle de mesure.

La constante K' est choisie arbitrairement afin d'ajuster la concentration au même ordre de grandeur que $\sin^2\frac{\theta}{2}$.

Par extrapolation à angle nul pour chaque concentration, on obtient la ligne $\theta = 0$.

Par extrapolation à concentration nulle pour chaque angle, on obtient la ligne $c = 0$.

L'extrapolation complémentaire de chacune des lignes ci-dessus doit intercepter l'axe des ordonnées (cf. fig 1) au même point A tel que :

$$OA = \left(\frac{Kc}{R_\theta}\right)_{\substack{\theta=0\\ c=0}} = \frac{1}{Mp} \qquad 46$$

La ligne $\theta = 0$ a pour pente 2 B, ce qui permet de calculer le second coefficient du viriel.

La pente de la tangente, pour les petits angles, à la ligne $c = 0$, permet de calculer le rayon de giration ρ_z :

$$\rho_z^2 = \frac{3\,\lambda_o^4}{16\,\pi^2\,n^2} \times \frac{\text{pente de la tangente}}{O\,A} \qquad 47$$

Le rayon de giration est lié aux dimensions de la particule :

- Sphère : $\rho^2 = \frac{3\,D^2}{20}$ 48
- Pelote de GAUSS : $\rho^2 = \frac{r^2}{6}$ 49
- Bâtonnet : $\rho^2 = \frac{L^2}{12}$ 50

Dans certains cas, l'asymptote à la ligne c = 0 peut être obtenue avec précision (14). Elle coupe alors l'axe des ordonnées en un point B tel que :

$$OB : \quad \frac{1}{2\,\overline{Mn}} \qquad 51$$

$\overline{Mn}$: masse molaire moyenne en nombre

La pente de l'asymptote permet de calculer r_n :

$$\overline{r_n^2} = \frac{3\,\lambda_o^2}{8\,\pi^2\,n^2} \times \frac{\text{pente de l'asymptote}}{OB} \qquad 52$$

NB - Tous ces résultats sont résumés dans la figure 1.

C. EFFETS DES BRANCHEMENTS ET DE LA POLYDISPERSITE (PELOTES DE GAUSS)

Un polymère branché occupe en solution un volume plus petit que le polymère linéaire de même masse molaire, ce qui suppose un rayon de giration inférieur et entraîne des propriétés différentes.

En particulier, la viscosité intrinsèque est d'autant plus faible, la masse molaire restant la même, que le branchement est important.

Pour la même raison, la lumière diffusée subit des modifications puisque la particule se rapproche du modèle de la sphère.

Une étude complète et précise nécessiterait de disposer d'échantillons de polymères linéaires et de polymères dont le degré de branchement est connu.

Dans le cas du poly bis (indényl - 1), nous n'avons pas de méthode permettant d'obtenir de façon certaine des échantillons linéaires.

On ne peut pas non plus envisager de séparer les fractions branchées et celles qui ne le sont pas par les techniques de fractionnement classiques, les molécules branchées étant moins solubles que les molécules linéaires de même masse molaire et précipitant par conséquent avec les fractions de polymère linéaire de masses molaires supérieures.

On peut cependant chercher à obtenir des polymères de même masse molaire mais de viscosités différentes par variation des conditions de polymérisation.

C-1. INFLUENCE SUR LA REPARTITION ANGULAIRE P (θ) (14)

C-1-a. Effet de branchements

Si nous posons :

$$u = \left(\frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}\right)^2 \frac{b^2}{6} \qquad 53$$

et compte tenu de :

$$r^2 = N b^2 \qquad 54$$

N désignant le degré de polymérisation et b la longueur d'un chaînon , P (θ) prend la forme (18) :

$$P(\theta) = \frac{2}{N^2 u^2}(e^{-Nu} - 1 + Nu) \qquad 55$$

dans le cas d'un polymère non dispersé.

La fonction inverse $P^{-1}(\theta)$ a été représentée sur la figure 2.

Nous avons porté à titre de comparaison les valeurs correspondantes pour des sphères et des bâtonnets.

Lorsque u tend vers zéro (petits angles), les premiers termes du développement de P (θ) sont :

$$P(\theta)_{u\to 0} = 1 - \frac{1}{3} Nu + \ldots \qquad 56$$

soit :

$$P^{-1}(\theta)_{u\to 0} = 1 + \frac{1}{3} Nu + \ldots \qquad 57$$

C'est l'expression d'une droite : celle de la tangente à l'origine de la courbe.

Lorsque θ tend vers π , u devient grand et $P^{-1}(\theta)$ prend un comportement asymptotique (15) :

$$P^{-1}(\theta)_{u\uparrow} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} Nu \qquad 58$$

C'est encore l'expression d'une droite : celle de l'asymptote à la courbe.

Le comportement de $P^{-1}(\theta)$ pour $u \to 0$ et $u \uparrow$ dans le cas de polymères branchés a été calculé (16) en définissant une branche comme une partie de la chaîne comprise entre deux points de branchement ou entre un point de branchement et une extrémité :

• Trois branches :

$$P^{-1}(\theta)_{u\to 0} = 1 + \frac{7}{27} Nu \qquad 59$$

$$P^{-1}(\theta)_{u\uparrow} = 0 + \frac{1}{2} Nu \qquad 60$$

• Quatre branches égales :

$$P^{-1}(\theta)_{u\to 0} = 1 - \frac{5}{24} Nu \qquad 61$$

$$P^{-1}(\theta)_{u\uparrow} = -1 + \frac{1}{2} Nu \qquad 62$$

• Cas général :

L'étude de l'expression générale pour q branches comportant N_1, N_2, ... , N_q éléments montre que, lorsque le nombre de branchements augmente, la pente de la tangente à l'origine de la courbe et la pente de l'asymptote restent inchangées.

L'intersection de la tangente avec l'axe des ordonnées est toujours égale à 1 (par définition), l'intersection de l'asymptote varie (cf. fig 3). On voit donc que l'augmentation des branchements accroît la courbure générale vers le haut.

L'aspect de la courbe peut être représenté par le rapport $\frac{So}{S\infty}$ (17) dans lequel :

So : pente de la tangente à l'origine de $P^{-1}(\theta) = f(u)$

$S\infty$: pente de l'asymptote de $P^{-1}(\theta) = f(u)$

On montre que l'on a :

$$\frac{So}{S_\infty} = \frac{2}{3} g \qquad 63$$

en donnant à g la signification :

$$g = \left(\frac{\rho}{\rho_o}\right)^2 \qquad 64$$

ρ : rayon de giration du polymère branché

ρ_o : rayon de giration du polymère linéaire de même masse molaire

On retrouve les résultats précédents :

. Polymère linéaire :

$$g = 1 \quad \text{et} \quad \frac{So}{S_\infty} = \frac{2}{3}$$

$P^{-1}(\theta) = f(u)$ a sa concavité tournée vers le haut.

. Polymère branché :

$$g < 1 \quad \text{et} \quad \frac{So}{S_\infty} < \frac{2}{3}$$

$P^{-1}(\theta) = f(u)$ a toujours sa concavité tournée vers le haut, et la courbure est plus accusée (cf. fig 4 - courbes 1 et 2).

C-1-b. Effet de polydispersité

ZIMM (15) a montré que dans ce cas le rapport $\frac{So}{S_\infty}$ devenait :

$$\frac{S_o}{S_\infty} = \frac{2}{3}\left(\frac{\overline{Mz}}{\overline{Mp}}\right) \qquad 65$$

Comme on a toujours $\bar{M}_Z \geq \bar{M}_p$, on voit que la polydispersité tend à diminuer la courbure vers le haut de $P^{-1}(\theta) = f(u)$. Il peut arriver que cette courbure s'annule (cf. fig 3 - courbe 3), ou même qu'elle s'inverse.

On voit que polydispersité et branchements ont des effets opposés sur $P^{-1}(\theta)$, seule la pente de l'asymptote restant inchangée.

Dans le cas où ces deux effets agissent simultanément $P^{-1}(\theta)$ ne pourra renseigner que sur la taille des molécules non branchées de même masse molaire moyenne $\bar{M}_p$.

Dans tous les cas $\bar{M}_p$ doit être assez grande pour que $P^{-1}(\theta)$ atteigne son comportement asymptotique.

C-2. INFLUENCE SUR LE RAYON DE GIRATION (19)

ZIMM et STOCKMAYER ont calculé, en fonction du taux de branchement, la relation liant le rayon de giration ρ au degré de polymérisation N.

En portant sur un graphique $\log \rho^2$ en fonction de $\log N$, ils obtiennent un réseau de courbes théoriques auxquelles on peut comparer les mêmes courbes obtenues expérimentalement à partir des valeurs mesurées par Diffusion de la Lumière, pour des fractions homogènes du polymère. On peut ainsi déterminer le taux de branchement (cf. fig 5).

C-3. INFLUENCE SUR LA VISCOSITE INTRINSEQUE

Dans un solvant donné, le rayon r de la molécule dépend de la température. Quand celle-ci s'abaisse, les interactions hydrodynamiques avec le solvant diminuent ainsi que le volume exclu.

Pour une valeur particulière Ξ de la température, les interactions s'équilibrent, ce qui se traduit par une valeur nulle du second coefficient A_2 du viriel, et par un rayon minimum r_o de la molécule déterminé uniquement par ce que ZIMM appelle les "effets de squelette".

On introduit le coefficient d'expansion :

$$\alpha = \frac{\sqrt{\bar{r}^2}}{\sqrt{\bar{r}_o^2}} \qquad (6)$$

En dessous de la température Θ , les macromolécules exercent les unes sur les autres des attractions préférentielles et peuvent ainsi précipiter.

Si l'on appelle r_e le rayon du volume hydrodynamique des molécules de polymères de grandes masses molaires, les théories prévoient une relation de la forme :

$$[\eta] = f(M)\, r_e^3\, \frac{1}{M} \qquad 67$$

Comme r_e doit être proportionnel à $\sqrt{\overline{r}^2}$, FLORY transforme 67 en :

$$[\eta] = \Phi\, \frac{(\overline{r}^2)^{\frac{3}{2}}}{M} \qquad 68$$

où Φ est une constante universelle valable pour tous les polymères dans tous les solvants.

Compte tenu de 66, la relation 68 devient :

$$[\eta] = \Phi\, \frac{\overline{r}_o^2}{M})^{\frac{3}{2}}\, \alpha^3\, M^{\frac{1}{2}} \qquad 69$$

Comme $\sqrt{r_o^2}$ ne dépend que des caractéristiques structurales de la chaîne, le terme $(\frac{\overline{r}_o^2}{M})^{\frac{3}{2}}$ doit être le même pour toutes les fractions homogènes du polymère. En posant :

$$K = \Phi\, (\frac{\overline{r}_o^2}{M})^{\frac{3}{2}} \qquad 70$$

la relation 69 devient :

$$[\eta] = K\, \alpha^3\, M^{\frac{1}{2}} \qquad 71$$

Dans un solvant Θ , $\alpha = 1$ et par conséquent la viscosité intrinsèque devient proportionnelle à $M^{\frac{1}{2}}$:

$$[\eta]_\Theta = K\, M^{\frac{1}{2}} \qquad 72$$

(cf. fig 6 - courbe 1)

et l'on peut obtenir expérimentalement la valeur de Φ par mesure de $\overline{r}^2$, de M et de $\{\eta\}$ dans ce solvant. Les auteurs trouvent pour Φ des valeurs généralement voisines de 2.10^{21}, assez proches de la valeur théorique calculée par W. KUHN et ses collaborateurs (21).

C-3-a. Effet de polydispersité

FLORY et ses collaborateurs (22) modifient la relation 69 pour tenir compte de l'effet de polydispersité :

$$\{\eta\} = \frac{1}{q} \Phi \left(\frac{\overline{r}^2_o}{Mp}\right)^{\frac{3}{2}} \alpha^3 \frac{}{Mp}^{\frac{1}{2}} \qquad 73$$

q : fonction de la polydispersité

avec $q = \left(\frac{Mp}{Mn}\right)^{\delta}$ 74

δ : coefficient sans doute légèrement supérieur à 1 bien que la valeur théorique, dérivée de la distribution de LANSING-KRAMER soit 13/8.

C-3-b. Effet des branchements

L'expérience montre que la viscosité intrinsèque des polymères branchés croît moins vite, en fonction de la masse molaire, que celle des polymères linéaires.

THURMOND et ZIMM (23) modifient l'équation 69 en introduisant g défini par la relation 64 :

$$\{\eta\}_{branché} = K M^{\frac{1}{2}} \alpha^3 g^{\frac{3}{2}} \qquad 75$$

Soit, dans un solvant Ξ :

$$\{\eta\} = g^{\frac{3}{2}} K M^{\frac{1}{2}} = g^{\frac{3}{2}} \{\eta\} \qquad (76)$$

branché linéaire

(cf. fig 6 - courbe 2)

On définit g' par le rapport :

$$g' = \frac{\{\eta\}\ \text{branché}}{\{\eta\}\ \text{linéaire}} \qquad (77)$$

La relation 76 devient alors :

$$g' = g^{\frac{3}{2}} \qquad (78)$$

ZIMM et KILB (24) proposent une autre formulation :

$$g' = g^{\frac{1}{2}} \qquad (79)$$

(cf. fig 6 - courbe 3)

La formulation 79 est en accord avec les résultats expérimentaux de THURMOND et ZIMM.

CRAGG et FERN (25) font remarquer que, le taux de branchement croissant en général avec la masse molaire, les représentations expérimentales de log $\{\eta\}$ en fonction de log M ne peuvent plus être des droites (cf. fig 7).

Dans ce cas, les coefficients K et α de l'équation empirique de MARK-HOUWINK ne peuvent pas être constants pour l'ensemble des masses molaires.

C-4. INFLUENCE SUR LE SECOND COEFFICIENT DU VIRIEL A2

La théorie (26 et 27) prévoit que A2 doit décroître quand M augmente.

Ceci a été confirmé dans le cas du polystyrène par OUTER, CARR et ZIMM (2u A2 étant divisé par 3 environ quand la masse molaire passe de 2 500 à 1 800 000.

L'hypothèse de CASSASSA (29) sur la constance des rapports :

$$\frac{A_2 M^2}{(\overline{r_p^2})^{\frac{3}{2}}} \qquad \text{et} \qquad \frac{A_2 M}{\{\eta\}}$$

a été confirmée par les travaux d'OTH et DESREUX (30).

Effet de branchement

Les travaux de KRIGBAUM et TREMENTUZZI (31), confirmés par ceux de MORTON et HELVINIAK (39), montrent que l'apparition de branchements dans les polymères abaisse la valeur de A2 pour une même masse molaire (cf. fig 8).

D. MISE EN EVIDENCE DES AGREGATS DE POLYMERES

Contrairement à la viscosité intrinsèque et à la pression osmotique, peu affectées par l'agrégation des polymères, la diffusion de la lumière en est un test très sensible.

TREMENTOZZI, DOTY et STEINER (31) trouvent des masses molaires anormalement élevées pour certains échantillons de polystyrène, dans le toluène, alors que les valeurs sont normales dans le dioxane..

L'adjonction de faibles quantités de dioxane dans le toluène ramène les valeurs à celles trouvées dans le solvant polaire.

Cet effet est attribué à la formation, dans le solvant non polaire, de liaisons du type hydrogène dues à un petit nombre de groupes hydroxyles formés pendant la polymérisation.

Les agrégats sont sensibles à l'élévation de la température. STACEY et ALEXANDER (32) dissocient les agrégats de polyvinyl alcool en solution dans l'eau en chauffant à 100°C.

DOTY, WAYER et SINGER (33) étudient l'abaissement des masses molaires Mp et Mn d'un échantillon de chlorure de polyvinyle, en solution dans le dioxane, en fonction de la température (cf. fig 9).

Des diagrammes de ZIMM de type inhabituel sont obtenus par NORD et ses collaborateurs (34) pour des solutions de copolymères alcool vinylique - acétate de vinyle.

L'étude de la lumière diffusée montre que l'agrégation débute à une température inférieure à la température critique, et croît avec l'élévation de la température (cf. fig 10).

La figure 11 montre que la constante de HUGGINS μ croît avec la température ce qui indique une diminution de l'énergie libre de solvatation jusqu'au point de séparation en deux phases.

On voit sur la même figure que la masse molaire, mesurée par diffusion de la lumière, augmente également.

E. RELATION ENTRE $\{\eta\}$ ET $\bar{M}$ POUR LE POLY-INDENE EN SOLUTION DANS LE BENZENE (12)

Les échantillons ont été obtenus par polymérisation cationique. Le benzène apparaît comme un mauvais solvant du poly-indène. Il a été mis en évidence l'existence de branchements, particulièrement pour les masses molaires les plus élevées. Les masses molaires des fractions vont de 21 000 à 2 650 000 et les viscosités intrinsèques, exprimées en 100 cm3 g^{-1}, de 0,118 à 1,91.

L'incrément d'indice $(dn/dc)_{benzène}$ croît de 0,140 à 0,145 lorsque $\{\eta\}$ passe de 0,53 à 1,08.

Le poly-indène semble obéir à la loi en $g_{\frac{1}{2}}$ de KILB et ZIMM (cf. 79) et non à celle de $g\frac{3}{2}$ de FLORY et FOX (cf. 78).

Pour des échantillons fractionnés et peu branchés, la relation de MARK-HOUWINK a été trouvée égale à :

$$\{\eta\} = 4{,}79\ 10^{-4}\ Mp^{0{,}58} \qquad 80$$

F. RELATIONS ENTRE {n} ET M POUR DIVERS POLYMERES DERIVES DE L'INDENE

GARREAU (47) trouve pour le polydiméthyl - 4,7 indène fractionné :

$$\{n\} = 3,5\ 10^{-5}\ Mp^{0,77} \qquad 81$$

et pour le polyméthyl - 6 indène également fractionné :

$$\{n\} = 3,4\ 10^{-4}\ Mp^{0,6} \qquad 82$$

avec dans les deux cas, le benzène comme solvant.

CAILLAUD (48) a montré que le bis (indényl - 6) conduit à des polymères insolubles et infusibles et donc fortement réticulés.

G. DEFINITIONS DES DIFFERENTES MASSES MOLAIRES MOYENNES

Soit un échantillon de polymère polydispersé. Le premier composant aura une masse molaire Mi, une fraction molaire ni, une concentration massique Ci et une viscosité intrinsèque $[\eta]_i$.

On définira alors :

a) Masse molaire moyenne en nombre $\overline{Mn}$:

$$\overline{Mn} = \frac{\Sigma\, n_i\, M_i}{\Sigma\, n_i} \qquad (3)$$

Cette moyenne est à utiliser pour des méthodes où seul le nombre de molécules intervient, indépendamment de leurs différences de taille.

C'est le cas de la Pression Osmotique.

b) Masses molaires moyennes en poids $\overline{Mp}$ et en Z $\overline{Mz}$:

$$\overline{Mp} = \frac{\Sigma\, c_i\, M_i}{\Sigma\, c_i} = \frac{\Sigma\, n_i\, M_i^2}{\Sigma\, n_i\, M_i} \qquad (4)$$

$$\overline{Mz} = \frac{\Sigma\, c_i\, M_i^2}{\Sigma\, c_i\, M_i} = \frac{\Sigma\, n_i\, M_i^3}{\Sigma\, n_i\, M_i^2} \qquad (5)$$

Ces moyennes sont utilisées quand l'influence de la taille des molécules est prépondérante.

C'est le cas des mesures par Diffusion de la Lumière.

c) Masse molaire moyenne viscosimétrique $\overline{Mv}$:

Viscosité intrinsèque moyenne en poids :

$$\overline{\{\eta\}p} = \frac{\Sigma\ c_i\ \{\eta\}_i}{\Sigma\ c_i} \qquad 86$$

Masse molaire moyenne viscosimétrique :

$$\overline{Mv} = \left(\frac{\overline{\{\eta\}p}}{K}\right)^{\frac{1}{\alpha}} \qquad 87$$

En utilisant la relation de MARK-HOUWINK pour chaque composant, les définitions 86 et 87 permettent d'écrire :

$$\overline{Mv} = \left\{\frac{\Sigma\ c_i\ K\ M_i^{\alpha}}{K\ \Sigma\ c_i}\right\}^{\frac{1}{\alpha}} = \left\{\frac{\Sigma\ c_i\ M_i^{\alpha}}{\Sigma\ c_i}\right\}^{\frac{1}{\alpha}} \qquad 88$$

D'une manière générale $\overline{Mv}$ est plus proche de $\overline{Mp}$ que de $\overline{Mn}$.

Dans le cas particulier où $\alpha = 1$ (macromolécules totalement déployées), on a $\overline{Mv} = \overline{Mp}$.

d) Distribution :

Les rapports $\frac{\overline{Mz}}{\overline{Mp}}$ et $\frac{\overline{Mp}}{\overline{Mn}}$ sont intéressants à connaître car ils donnent une idée de l'étalement de la distribution. Si $\overline{Mz} = \overline{Mp} = \overline{Mn}$, l'échantillon est mono dispersé. Lorsque $\frac{\overline{Mp}}{\overline{Mn}}$ est très supérieur à 2, c'est que la distribution est très étalée.

On considère souvent le cas particulier de la distribution de FLORY pour laquelle $\overline{Mz}$, $\overline{Mp}$ et $\overline{Mn}$ sont dans le même rapport que les nombres 3, 2 et 1.

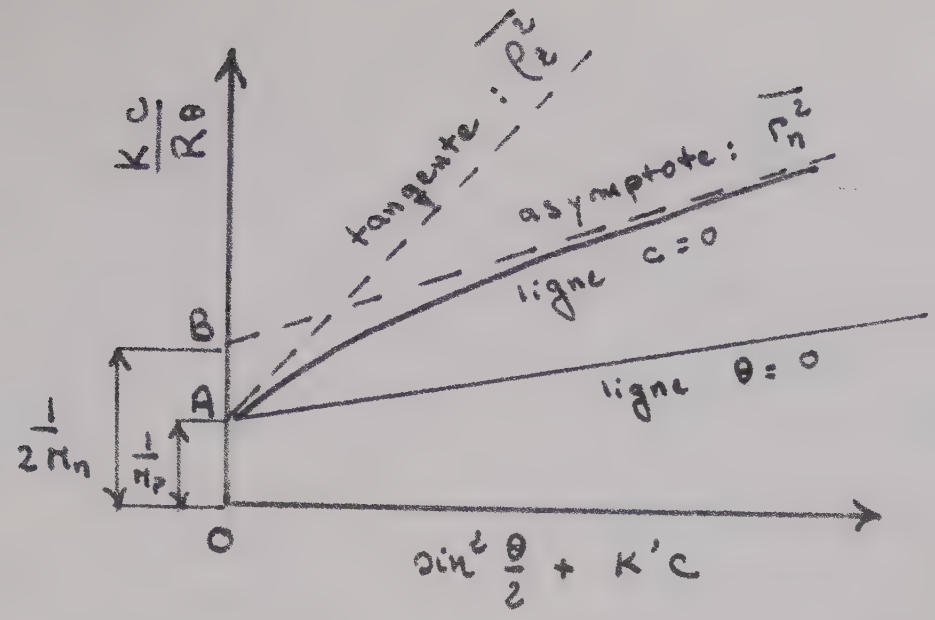
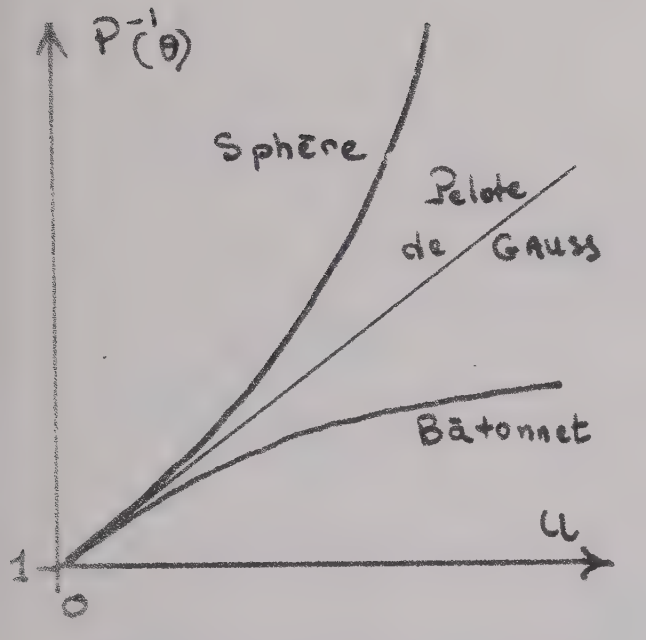
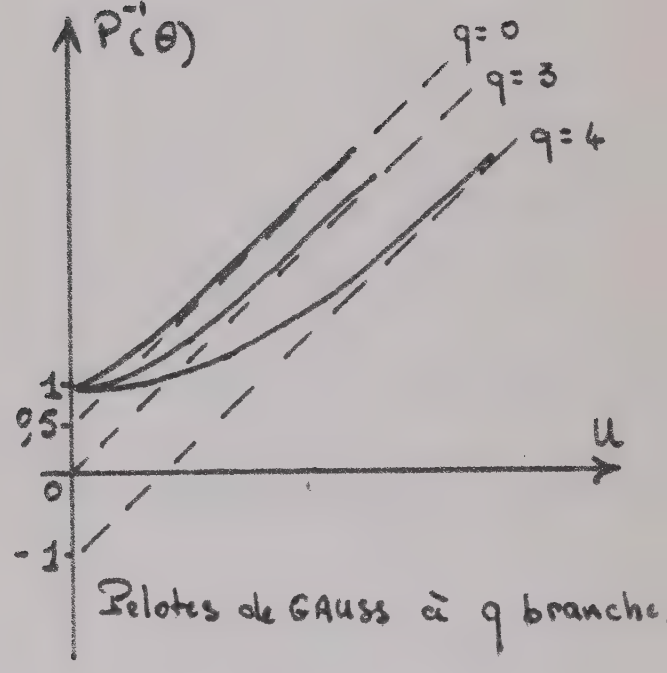


fig. 1



Polymères non branchés

fig. 2



Pelotes de GAUSS à q branche

fig. 3

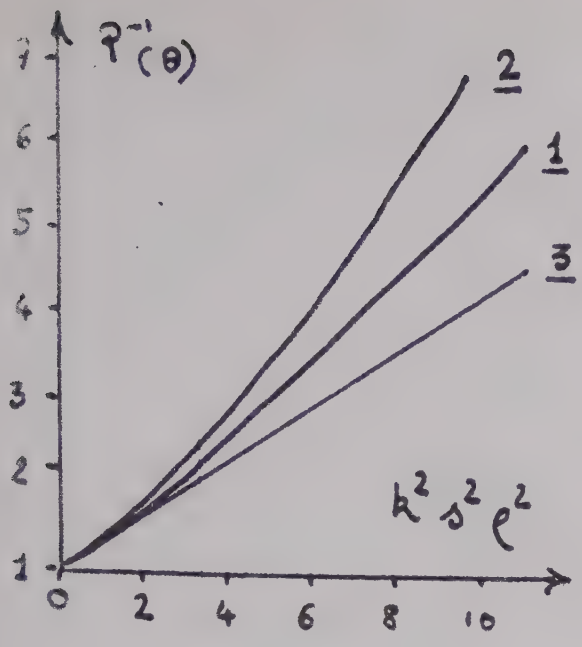


fig. 4

1 : Polymère monodispersé, non branché.

2 : Polymère monodispersé, cruciforme (4 branches égales).

3 : Polymère linéaire, dispersé ($M_z/M_p = \frac{3}{2}$ et $M_p/M_n = 2$).

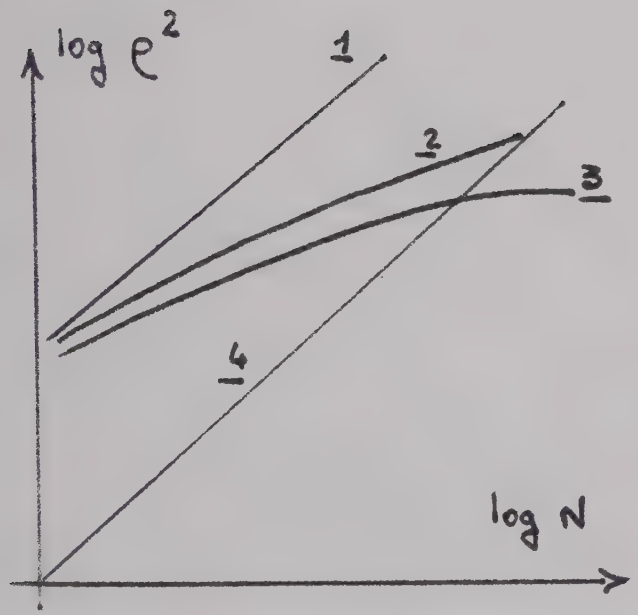


fig. 5

1 : Polymère linéaire (pente = 1).

2 : Polymère à 3 branches

3 : Polymère à 4 branche

4 : Molécules en anneaux

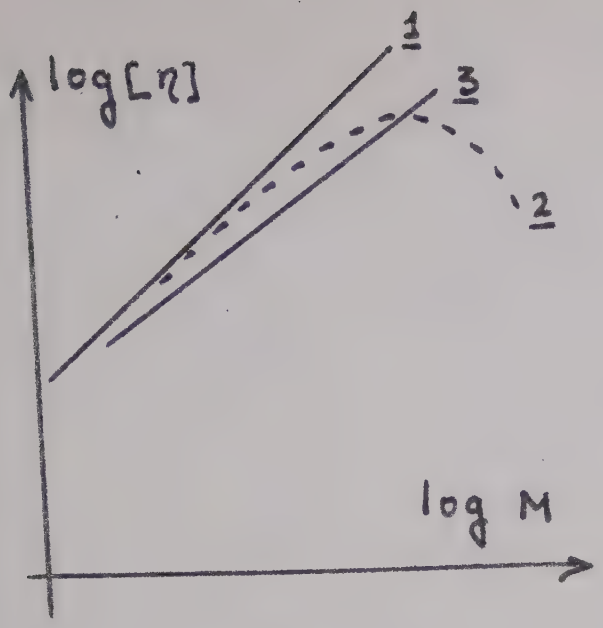


fig. 6

$\underline{1}$: $[\eta]_{\text{linéaire}} = K M^{0,5}$

$\underline{2}$: $[\eta]_{\text{branché}} = g^{\frac{3}{2}} K M^{0,5}$

$\underline{3}$: $[\eta]_{\text{branché}} = g^{\frac{1}{2}} K M^{0,5}$

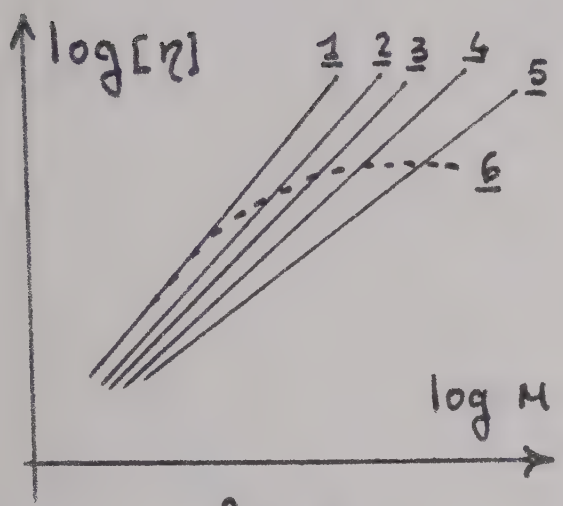


fig. 7

1 : Polymère linéaire.

2 ..... 5 : Polymères branchés théoriques (taux de branchements constants pour chaque ligne).

6 : Polymère réel (taux de branchement croissant avec M).

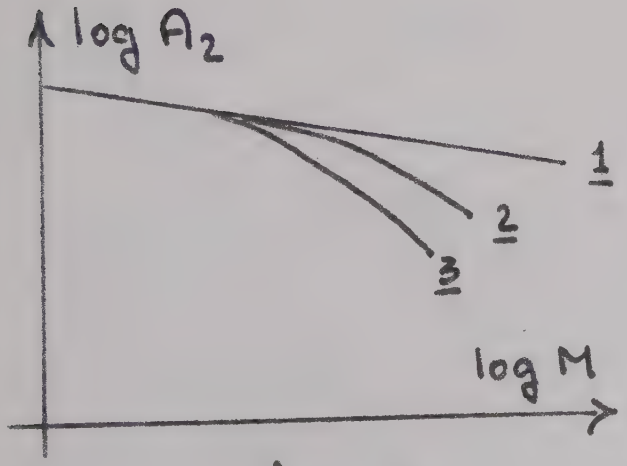


fig. 8

1 : Polymère linéaire

2 } Polymères branchés
3 }

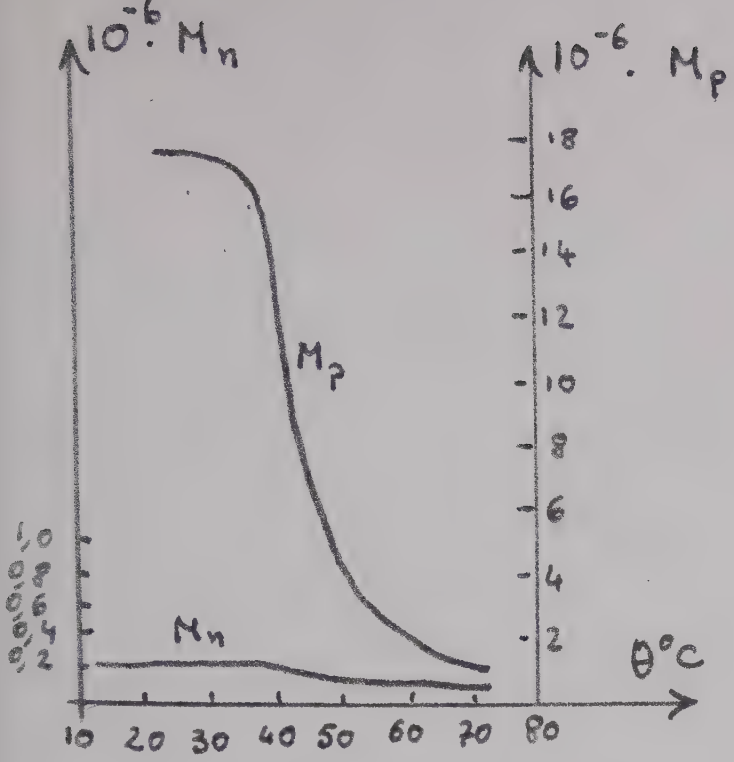


fig. 9

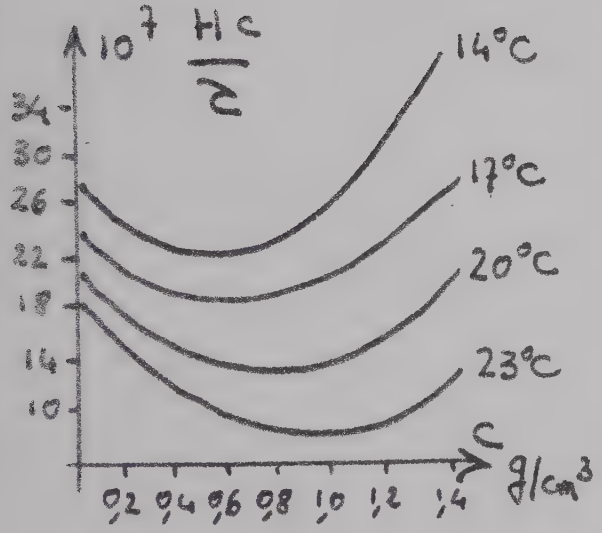


fig. 10

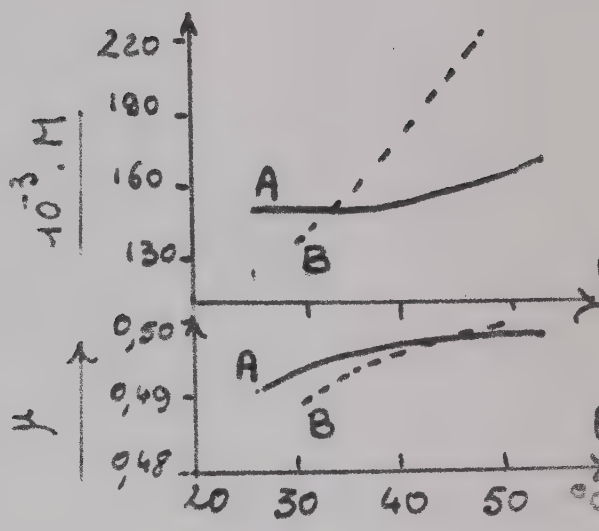


fig. 11

D E U X I E M E P A R T I E

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A. PREPARATION DU MONOMERE

Nous avons en général préparé le monomère selon la méthode de MARECHAL (9).

Nous avons cependant mis au point la préparation suivante qui est plus rapide.

Toutes les opérations sont conduites dans le même réacteur (1 l), sous courant d'azote anhydre et désoxygéné et en maintenant l'agitation.

Les étapes sont les suivantes :

• Butyle - lithium :

On introduit dans le réacteur 400 cm3 d'éther anhydre puis 17,2 g de lithium ; on écoule progressivement 137 g de n - $C_4 H_9 Br$ dissous dans 200 cm3 d'éther anhydre ; dès démarrage, la température est maintenue à - 30°C ; après réaction, on enlève l'excès de lithium.

• Indène - lithié (10) :

On introduit 116 g d'indène en solution 2/1 dans l'éther anhydre, en maintenant la même température ; il se forme également du butane.

• Bis (indényl - 1) :

La duplication est obtenue à l'aide du chlorure cuivrique anhydre (134 g), en maintenant la température en dessous de 5°C ; l'hydrolyse et la purification sont conduites comme dans la méthode de MARECHAL.

Rendements

Ils sont comparables dans les deux méthodes à condition d'utiliser du bromure de butyle pur et récent, le rendement sur le butyle lithium étant le plus sensible aux impuretés.

B. TECHNIQUE DE POLYMERISATION

Les polymérisations réalisées sont du type cationique.

B-1. REACTIFS

• Monomère :

Le bis (indényl - 1) est conservé à l'abri de la lumière, dans le congélateur à - 30°C.

• Amorceur :

Nous avons toujours utilisé du tétrachlorure de titane, fraîchement redistillé sous courant d'azote et conservé en solution dans le chlorure de méthylène, à l'abri de la lumière, dans le réfrigérateur.

• Solvant :

Le chlorure de méthylène a été choisi pour son bas point de fusion (F = - 97°C) et sa faible viscosité permettant une bonne homogénéisation des solutions même en fin de polymérisation. Le produit commercial est purifié selon le processus suivant : première distillation, puis sulfonation par l'acide de Nordhausen à reflux de chlorure de méthylène suivie de lavages à la soude et à l'eau, puis séchage sur tamis moléculaire et redistillation.

B-2. APPAREILLAGE

• Réacteur :

Tronconique et de 0,5 l pour la polymérisation de quelques grammes de monomère, cylindrique et de 2 ou 4 l si l'on veut obtenir jusqu'à 50 g de polymère en une seule opération. Dans tous les cas, le réacteur possède 4 cols permettant l'agitation du milieu réactionnel, la circulation de l'azote et l'introduction de l'amorceur (cf. figure a). L'agitation doit être aussi efficace que possible.

• Préparation du réacteur :

Avant d'être utilisé, le réacteur doit être lavé à l'acide nitrique fumant, rincé à l'eau distillée et mis à sécher à l'étuve à 120°C. Ensuite il est rincé au chlorure de méthylène purifié et placé sous courant d'azote sec et désoxygéné.

• Traitement de l'azote R :

L'azote subit les traitements suivants avant d'être admis dans le réacteur :

- Désoxygénation par barbotage dans une solution à 5 % de trichlorure de titane et à 30 % de citrate trisodique.

- Séchage par barbotage dans l'acide sulfurique concentré.

- Traversée d'une première colonne verticale garnie de potasse en pastille, puis d'une seconde garnie d'actigel avec indicateur de saturation.

- Bain réfrigérant : Pour des commodités d'emploi, nous avons choisi l'acétone saturée de glace carbonique assurant une température de - 70°C.

B-3. DEROULEMENT D'UNE POLYMERISATION

. Préparation du réacteur.

. Introduction du solvant puis du monomère.

. Agitation et mise en température.

. Introduction rapide de l'amorceur (apparition d'une coloration rouge).

. Arrêt de la réaction au temps désiré par introduction de la quantité suffisante de "tueur" pour faire disparaître la coloration rouge. Le "tueur" est une solution à 25 % de méthanol dans le chlorure de méthylène.

. Filtration (si possible) de la solution sur fritté n° 4 (élimination de l'oxyde de titane).

- Précipitation du polymère en versant lentement et sous vive agitation, la solution dans un grand excès de méthanol.

- Filtration, après une durée suffisante de coagulation.

- Séchage du précipité, à poids constant afin de déterminer le rendement total.

- Redissolution du polymère dans du benzène et centrifugation afin d'éliminer les insolubles éventuels.

- Reprécipitation dans le méthanol de la solution centrifugée, puis filtration et séchage à poids constant afin de déterminer le rendement en polymère soluble.

C. FRACTIONNEMENT ET APPAREILLAGE

La méthode retenue est celle des précipitations successives. Chaque fraction subit avant d'être isolée une double précipitation fractionnée.

C-1. CHOIX DU COUPLE SOLVANT - NON SOLVANT

Ce couple doit donner avec le polymère un coacervat nécessaire à l'équilibre thermodynamique entre la phase précipitée et la phase surnageante. Ce coacervat doit également se redissoudre facilement par élévation de la température.

Les essais ont porté sur le benzène, le toluène, le xylène et le chlorure de méthylène comme solvants et sur le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol comme non solvants.

Le couple toluène - éthanol a été retenu car il répond aux critères ci-dessus, les faibles volatilité et toxicité du couple d'une part, et le faible coût de ces produits d'autre part étant des facteurs intéressants supplémentaires.

Nous avons utilisé les produits commerciaux préalablement filtrés sur verre fritté n° 4.

C-2. TEMPERATURE DE FRACTIONNEMENT

La température d'équilibre pour chaque fractionnement a été fixée à $(25,0 \pm 0,05)°C$, la régulation étant assurée par un appareil Prolabo. Nous avons muni cet appareil de deux thermomètres à contact, le premier étant réglé à 25,0°C et le second pouvant être ajusté à une température supérieure suffisante pour redissoudre le coacervat.

Nous avons dû cependant abandonner, après le premier fractionnement FA, la redissolution des coacervats par élévation de la température, car cette opération maintient la solution de poly bis (indényl - 1) pendant plusieurs heures à une température comprise entre 40°C et 50°C et aggrave fortement la tendance à l'apparition continuelle d'insolubles dans les fractions.

C-3. APPAREILLAGE (figure b)

Il est constitué essentiellement de deux réacteurs identiques de forme, l'un de 7,5 l, l'autre de 3 l placés dans un bain à température régulée et d'un ballon de 4 l.

Le fond des réacteurs forme une "poche à coacervat". Un agitateur central permet l'homogénéisation de toute la solution. Les réacteurs sont surmontés d'un réfrigérant à boules à circulation d'eau froide assurant la mise à la pression atmosphérique tout en limitant l'évaporation. Une ampoule graduée permet l'introduction goutte-à-goutte de l'éthanol.

Un col supplémentaire, équipé d'un bouchon rodé, autorise l'introduction d'un tube de verre pour le transfert des solutions à l'aide d'une pompe WAB.

C-4. OBTENTION D'UNE FRACTION Fx

Dans le grand réacteur se trouve la solution S x-1, issue de la solution mère S_M* après extraction des fractions F1, F2, ..., F x-1. On introduit lentement l'éthanol, sous agitation, jusqu'à l'apparition d'un trouble persistant.

L'agitation est alors stoppée afin de permettre au coacervat C'x de se rassembler au fond du réacteur. Lorsque la solution surnageante S'x est parfaitement décantée, on l'envoie grâce à la pompe dans le ballon. On remet le coacervat C'x en solution dans 1 l de toluène et on l'introduit, à l'aide également de la pompe, dans le petit réacteur dans lequel on opère comme précédemment jusqu'à obtenir un nouveau coacervat C"x et une nouvelle solution surnageante S"x qui contient des molécules plus solubles précipitées par entraînement.

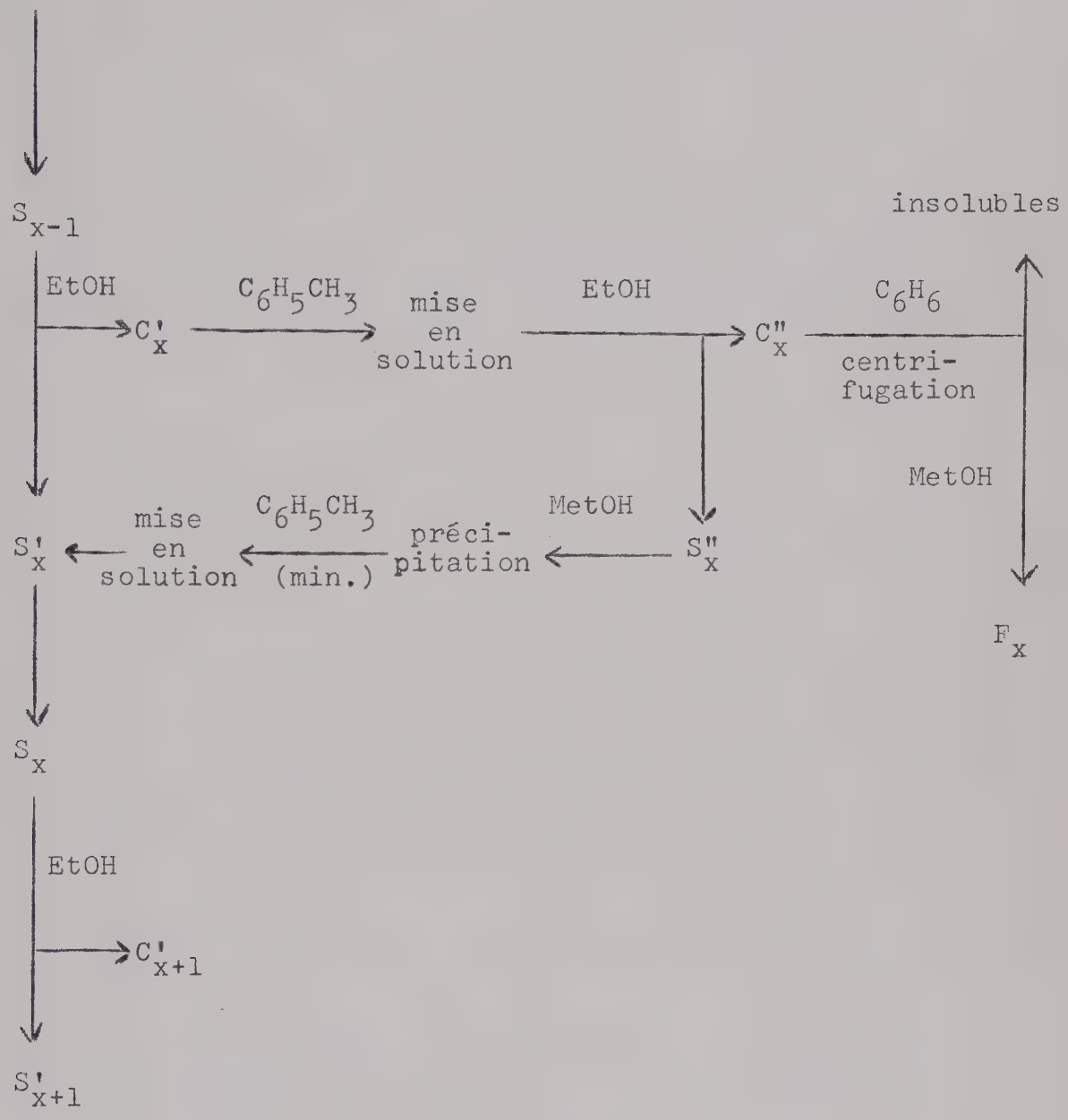
S"x est évacuée et précipitée dans un grand excès de méthanol ; le polymère est recueilli sur fritté n° 4 puis redissous dans le minimum de toluène et ajouté à la solution S'x qui devient Sx que l'on transvase dans le grand réacteur.

Le coacervat C"x est redissous dans du benzène et centrifugé pour séparer les insolubles éventuels, puis précipité dans le méthanol. Après filtration et séchage à poids constant, on obtient la fraction Fx.

On peut alors, à partir de Sx, obtenir par le même procédé F x+1 et S x+1, etc.

Remarque : * La concentration initiale est de l'ordre de 1 %, soit environ 20 g de polymère dans 2,5 l de toluène.

Le schéma ci-dessous résume les différentes opérations :



etc ...

D. TECHNIQUE D'HYDROGENATION

D-1. APPAREILLAGE (figure c)

L'appareillage se compose essentiellement d'un erlen H de 250 cm3 destiné à recevoir la solution de polymère à hydrogéner et le catalyseur, d'une éprouvette graduée A de 2 l, A servant à mesurer les volumes absorbés, et d'une bouteille B de 2,5 l, mobile afin d'égaler la pression dans l'éprouvette à la pression atmosphérique.

D-2. DEROULEMENT D'UNE HYDROGENATION

- Placer successivement dans H le catalyseur et la solution à hydrogéner, et laisser le catalyseur se déposer au fond.

- Purger A. Pour cela faire arriver le courant d'hydrogène en D, les robinets 2 et 5 étant ouverts, 3 et 4 fermés et B étant placée plus haut que A.

  Fermer 5 en ouvrant 1 pour refouler l'eau de A vers B, puis laisser l'eau revenir dans A en ouvrant légèrement 5. Répéter plusieurs fois cette opération, et terminer en amenant le niveau de l'eau dans A un peu au-dessus de la tubulure basse, et fermer 1 en laissant 5 ouvert.

- Purger H. Pour cela ouvrir 3 et 4 et fermer 5. Le courant d'hydrogène entraîne rapidement l'air.

  Terminer l'opération en ouvrant 5 et en fermant 4, puis 2 et enfin l'arrivée d'hydrogène en D.

- Lecture du niveau de départ. On ouvre le robinet 1 afin de mettre en communication l'éprouvette et l'erlen puis on descend B jusqu'à ce que les niveaux d'eau soient les mêmes dans A et dans B. La lecture du volume est alors faite sous la pression atmosphérique en notant le niveau dans A.

  B est alors remontée au niveau de la tubulure supérieure de A, créant ainsi une légère surpression. Le niveau dans A est simplement repéré ; s'il se maintient durant plusieurs minutes, c'est que l'appareil est exempt de fuites. On peut dans ce cas mettre en marche l'agitation magnétique dans H afin de démarrer la réaction.

- Lecture du niveau final. Une fois la réaction terminée, B est redescendue afin d'égaler les niveaux d'eau dans A et dans B. On note le niveau dans A. La différence entre les lectures initiale et finale donne le volume d'hydrogène absorbé, sous la pression et la température locales.

E. MESURE DE (dn/dc)

Ces mesures sont obtenues à l'aide d'un réfractomètre différentiel de Pulfrich (cf. figure d).

Un faisceau de lumière incidente macrochromatique, soit ici la raie verte du mercure (λ = 5461 A°,, pénètre dans la solution étudiée, thermostatée à 25,0°C, puis dans un prisme en verre d'indice N.

Les rayons émergents sont visés à l'aide d'une lunette.

On repère le rayon limite correspondant à l'incident tangent au premier dioptre plan solution/prisme grâce à un diaphragme D qui réduit le faisceau en une raie assez fine. On note une première lecture sur l'alidade munie d'un vernier.

Puis on repère la normale à la face de sortie par auto-collimation et on note de même une deuxième lecture. La différence avec la première donne l'angle d'émergence θ .

L'angle A du prisme est mesuré en repérant également par auto-collimation la normale à la face d'entrée du prisme.

On peut alors aisément calculer l'indice n de la solution étudiée si l'on connaît l'indice N du prisme.

En pratique, chaque prisme est livré avec des tables permettant de relier directement n à θ ainsi que Δn à $\Delta\theta$, lorsque deux solutions sont mesurées simultanément.

Dans ce dernier cas, on compare une solution de concentration Δc au solvant pur (cf. figure e).

Les valeurs de $\Delta n/\Delta c$ sont ensuite portées en principe sur un graphique en fonction de c et l'extrapolation à concentration nulle donne dn/dc en $cm^3\ g^{-1}$ si l'on exprime les concentrations en g/cm3.

Nous avons cependant constaté que n est une fonction linéaire de c dans le cas des solutions de poly bis (indényl - 1).

Nous avons alors préféré construire le graphique n = f (c) et de prendre comme valeur de dn/dc celle de la pente de la droite expérimentale, ce qui élimine l'influence de l'incertitude sur la mesure relative au solvant pur.

Malgré tout, l'incertitude relative sur une mesure isolée excède 1,5 %, car la visée du rayon limite émergent est assez délicate.

Par contre, la moyenne de très nombreuses mesures nous a permis d'obtenir dn/dc avec une incertitude relative de l'ordre de 0,5 % dans le cas du benzène et du toluène.

Exemple de mesure :

- Echantillon : FA4 λ = 5461 A°
- Solvant : Toluène t = 25°C
- Prisme : 1955 c_M = 36,16 g/l

- Mesure de l'angle θ pour le solvant (alidade + vernier)

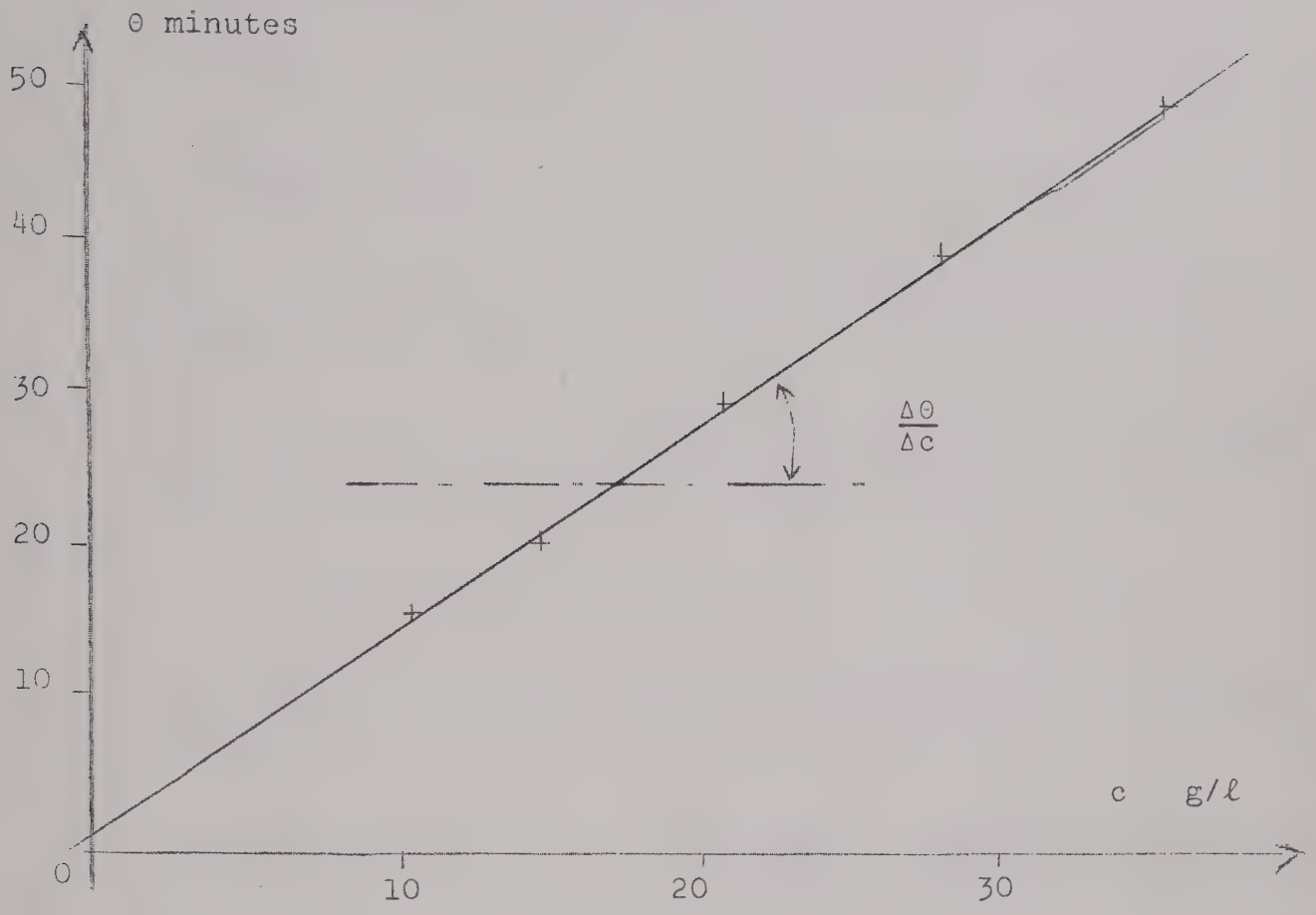
Rayon émergent		normale		θ
134°34'00"	-	122°45'00"	=	11°49'00"

Pour un tel angle θ , la table du prisme n° 1955 donne une correspondance Δn = 0,00112 pour $\Delta\theta$ = 10'.

- Mesure de l'angle θ pour le solvant et les solutions (vernier seul)

c g/ℓ	36,16	28,92	21,69	14,66	10,85	5,42	solvant
θ minutes	48'30"	39'20"	29'45"	20'20"	15'30"	8'40"	1'20"

- Graphique donnant $\theta = f(c)$



$$\frac{\Delta\theta}{\Delta c} = \frac{13'12''}{10\ g/\ell} = 1{,}32\ 10^{3}\ \text{minutes}.(g/cm^{3})^{-1}$$

On calcule alors l'incrément d'indice :

$$\frac{dn}{dc} = \frac{\Delta n}{\Delta\theta} \times \frac{\Delta\theta}{\Delta c} = 0{,}000112 \times 1{,}32\ 10^{3} = 0{,}148\ cm3/$$

F. MESURE DES PRESSIONS OSMOTIQUES

F-1. APPAREILLAGE

Nous avons utilisé un osmomètre à membrane horizontale Mechrolab 500 fabriqué par Howlett-Packard (cf. figure f).

Cet appareil permet des mesures très rapides car il détecte le début du mouvement des molécules du solvant à travers la membrane dû à la pression osmotique et l'annule en créant une dépression équivalente en cm de toluène.

On évite ainsi la dilution des solutions.

La dépression équivalente est créée par l'abaissement d'un réservoir de toluène mis en communication avec la chambre du solvant par un tuyau fin et souple.

Les déplacements verticaux de ce réservoir sont assurés par un moteur électrique asservi à deux cellules photoélectriques, l'une de référence donnant un signal fixe, l'autre est le détecteur optique donnant un signal modulé selon la position de la bulle d'air. L'équilibre est atteint, et le réservoir se stabilise, lorsque la différence des deux signaux est nulle. La position du réservoir est alors lue sur un compteur gradué en cm.

F-2. MEMBRANES

Les membranes utilisées sont en polyacétate de cellulose.

Livrées en solution saline, il faut les préparer en les faisant tremper successivement dans les solutions suivantes :

- Mélange à 50 % eau - isopropanol
- Isopropanol pur
- Mélange à 50 % isopropanol - toluène
- Toluène pur (premier bain)
- Toluène pur (deuxième bain)

Les membranes sont ensuite découpées à l'emporte-pièce et doivent rester imbibées de toluène durant cette opération. On ne peut pas les découper plus tôt car elles rétrécissent en passant de la solution saline au bain de toluène.

Les membranes découpées sont alors stockées dans un flacon rempli de toluène.

Nous avons utilisé du toluène commercial dépoussiéré par filtration sur verre fritté n°4.

Ces membranes, élaborées par la FMC Corporation American Viscose Division - Ultra Thin Cellulose Film, permettent de mesurer des masses molaires comprises entre 50 000 et 1 000 000 environ.

Remarque : Les membranes sont pressées à l'intérieur de l'osmomètre et ne peuvent jamais resservir.

F-3. MESURE

Nous avons souvent introduit dans l'osmomètre des solutions ayant servi à la mesure d'incrément d'indice, car dans les deux cas, les concentrations requises sont du même ordre de grandeur, soit c_M de 10 à 40 g/ℓ.

L'osmomètre étant thermostaté à 37°C, il peut être intéressant de placer au préalable les solutions à étudier dans un bain réglé à 37°C. L'équilibre est alors atteint plus rapidement.

Pour une solution de concentration c en g/ℓ, on commence par introduire du solvant pur par le capillaire d'introduction et on ajuste le niveau au repère tracé. Lorsque le réservoir s'immobilise, on lit la pression Po sur le compteur.

Puis on remplace le solvant par la solution, et on lit de la même manière la pression P (la moyenne de deux mesures est suffisante).

La différence P - Po est la pression osmotique π en cm de toluène, et on calcule le rapport π/c.

Les mêmes opérations sont répétées pour les autres concentrations, et l'on reporte sur un graphique π/c en fonction de c.

On obtient une droite expérimentale.

On peut alors déduire par extrapolation de cette droite la valeur de $(\pi/c)_{c=0}$ qui permet d'utiliser la relation de Van t'Hoff et calculer la masse molaire moyenne en nombre :

$$\overline{Mn} = \frac{RT}{\left(\frac{\pi}{c}\right)_{c=0}}$$

RT vaut 30 300 lorsque T = 37°C et que π est exprimée en cm de toluène et c en g/ℓ.

On peut également calculer le second coefficient du viriel grâce à la pente de la droite expérimentale :

$$A_2 = \frac{1}{RT}\left(\frac{\Delta\frac{\pi}{c}}{\Delta c}\right)$$

Exemple de mesure :

Voir la figure g.

L'incertitude relative sur $\overline{Mn}$, très variable selon les échantillons étudiés, est généralement comprise entre 1 et 5 %.

G. PHOTOGONIODIFFUSIMETRIE

G-1. APPAREILLAGE

Nous avons mesuré les intensités diffusées avec un photogoniodiffusimètre SOFICA 40 000 (cf. figure h).

Les lectures se font sur un galvanomètre à plusieurs sensibilités, gradué en μ A.

La cuve est remplie de benzène car son indice est très voisin de celui du verre des cellules de mesure, ce qui limite les reflexions à la traversée des dioptres.

Le dépoussiérage des solutions et du solvant pur est assuré par centrifugation pendant 2 heures à 15 000 t/mn dans une centrifugeuse PIROUETTE.

G-2. MESURE

Mesure des intensités diffusées

Le solvant pur et les solutions dépoussiérés sont successivement placés dans le photogoniodiffusimètre et on mesure dans tous les cas les intensités diffusées aux angles suivants :

30° , 37°5 , 45° , 60° , 75° , 90° , 105° , 120° , 135° , 148°5 et 150°

avec une lumière incidente non polarisée, ainsi qu'à 90° pour une lumière incidente polarisée successivement horizontalement et verticalement.

Utilisation des mesures

Nous utilisons la méthode de ZIMM, rappelée dans la première partie en B-2.

Dans nos conditions expérimentales, $\lambda = 5460$, t = 25°C et le solvant utilisé est le benzène.

La relation 46 devient :

$$0{,}506\left(\frac{dn}{dc}\right)^2 I_o^{90} \left(\frac{c}{I}\right)_{\substack{c=0 \\ \theta=0}} = \frac{1}{Mp} \qquad 46\text{ bis}$$

où I_o^{90} représente l'intensité diffusée à 90° par le benzène.

Compte tenu de la valeur de $\frac{dn}{dc}$ (cf. tableau II-1), nous pourrons transformer 46 bis :

$$\frac{1}{Mp} = 1{,}02\ 10^{-2}\ I_o^{90}\ \left(\frac{c}{I}\right)_{\substack{c=0\\ \theta=0}} \qquad 46\ \text{ter}$$

Dans les mêmes conditions, 47 devient :

$$\overline{\rho_z} = 501\ \sqrt{\frac{\text{Pente de tangente à la ligne } c=0}{\left(\frac{c}{I}\right)_{\substack{c=0\\ \theta=0}}}} \qquad 47\ \text{bis}$$

et la relation donnant le second coefficient du viriel :

$$A_2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{Mp} \cdot \frac{\text{Pente de la ligne } \theta=0}{\left(\frac{c}{I}\right)_{\substack{c=0\\ \theta=0}}} \cdot K' \qquad 47\ \text{ter}$$

Remarques :

- Afin d'éliminer dans les calculs la part de la lumière diffusée, due au solvant présent dans le volume diffusant, l'intensité I retenue est la différence entre l'intensité I' diffusée par la solution et celle Io diffusée par le solvant pur au même angle de mesure.

- Il est tenu compte dans les calculs du terme correcteur $\alpha = \frac{\sin \theta}{1 + \cos^2 \theta}$ dont le dénominateur est dû au fait que la lumière incidente n'est pas polarisée (cf. relation 6 de la première partie) et dont le numérateur est dû à la variation inversement proportionnelle à $\sin \theta$ du volume diffusant en fonction de l'angle θ de mesure (cf. figure i).

- La constante arbitraire K' de la relation 47 ter sera fixée de façon à simplifier la représentation graphique. Par exemple si les dilutions sont $\frac{4}{5}$ C_M, $\frac{3}{5}$ C_M, $\frac{2}{5}$ C_M et $\frac{1}{5}$ C_M on fixera K' telle que $K'_{C_M} = 5$.

Exemple de mesure :

Voir les figures j, k et ℓ.

Les incertitudes relatives sont dans les cas suivants :

- Masses molaires moyennes : de l'ordre de 5 % pour $\overline{Mp} > 10^5$,
- Rayons de giration : de l'ordre de 5 % pour $\rho > 500$ Å,
- Seconds coefficients du viriel : généralement supérieurs à 10 %, car les pentes correspondantes sont très faibles.

H. V I S C O S I M E T R I E

H-1. APPAREILLAGE

Nous avons déterminé les viscosités à l'aide de tubes de Ubelohde utilisés avec un viscosimètre automatique HEWLETT-PACKARD (cf. figure m).

Ce viscosimètre assure automatiquement les opérations suivantes :

- Montée de la solution dans le tube B légèrement au-dessus du repère supérieur (une pompe crée une pression dans le tube A et le tube C est fermé par une électrovanne).

- Ecoulement de la solution (tous les tubes sont mis à la pression atmosphérique).

- Déclenchement du chronographe au passage du ménisque devant le répère supérieur (cellule photoélectrique CP1).

- Arrêt du chronographe au passage du ménisque devant le repère inférieur (cellule photoélectrique CP2).

La durée d'écoulement est donnée en secondes par un compteur digital réglable au préalable pour 1 ou 2 décimales.

Toutes les viscosités ont été déterminées à 25°C, la thermostation étant assurée au 1/10 de degré près.

H-2. MESURE

Le coefficient de viscosité dynamique η d'un liquide visqueux mouillant la paroi et dont l'écoulement dans un capillaire est non turbulent peut être représenté par la relation :

$$\eta = A.t - \frac{B}{t}$$

t étant le temps nécessaire à l'écoulement d'un certain volume V du liquide entre deux repères.

Si l'écoulement est assez long ($t > 180$ s), on peut écrire plus simplement :

$$\eta = K\rho t$$

ρ : masse volumique du liquide

K : constante dépendant de la géométrie du viscosimètre

Si η_o et η sont respectivement les viscosités dynamiques du solvant pur et d'une solution à la concentration c, on définit la viscosité spécifique réduite de la solution par :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} \simeq \frac{K\rho t - K\rho_o t_o}{K\rho_o t_o c} \simeq \frac{t - t_o}{t_o c}$$

en posant $\rho \simeq \rho_o$ puisque les solutions sont diluées.

On mesure les durées d'écoulement du solvant pur et de plusieurs dilutions dans le même viscosimètre et on porte sur un diagramme les viscosités spécifiques réduites en fonction de la concentration.

On obtient généralement une droite d'expression :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \{\eta\} + k'\{\eta\}^2 c$$

dont l'extrapolation à concentration nulle donne la viscosité intrinsèque $\{\eta\}$ et la pente permet de calculer le coefficient de HUGGINS-KRAEMER k'.

Exemple de mesure :

Voir la figure n.

Les incertitudes relatives sont de l'ordre de 5 % sur $\{\eta\}$, et supérieures à 10 % sur k' car d'une part $\{\eta\}$ intervient au carré dans sa détermination et d'autre part les pentes sont généralement faibles.

I. CHROMATOGRAPHIE SUR GEL PERMEABLE

I-1. G. P. C. PREPARATIVE

Nous avons employé un chromatographe WATERS ASSOCIATES Chromatoprep 100.

Solvant :

Le benzène a été choisi pour sa faible viscosité et la valeur suffisante du (dn/dc) du poly bis (indényl - 1) pour une bonne détection.

Elution :

Elle est assurée par une pompe à débit constant réglable, prélevant le solvant dans un réservoir.

Le débit a été réglé à 35 cm3/mn.

Injection :

Elle est assurée par une vanne permettant l'aspiration provisoire de la solution au lieu du solvant.

Une cellule photoélectrique placée en aval de la vanne détecte toute bulle d'air éventuelle et stoppe automatiquement dans ce cas, la pompe.

Les solutions injectées ne doivent pas être trop visqueuses. Les concentrations employées sont de l'ordre de 1 %. Les solutions sont filtrées au préalable sur filtre "Millipore" de porosité 5 µ .

Colonnes :

Elles sont en acier inoxydable, de diamètre interne 5 cm et de longueur 1,20 m. Elles sont remplies de gel de polystyrène réticulé dont les perméabilités sont successivement :

$$5\ 10^3\ A° \quad , \quad 1{,}5\ 10^4\ A° \quad , \quad 7\ 10^5\ A°$$

Détection :

Elle est assurée par un réfractomètre différentiel WATERS ASSOCIATES R 400 (cf. figure *o*) pouvant détecter des variations d'indice de 10^{-7}.

La thermostation est assurée à mieux que 1/100 de degré.

L'enregistreur note également chaque changement de récipient de collection.

Collecteur de fraction :

Il est constitué de 40 récipients de 250 cm3. Le passage d'un récipient au suivant est commandé par un timer réglable. Les volumes collectés sont donc égaux au débit de la pompe multiplié par la durée de collection.

Recyclage :

Une vanne permet d'améliorer le fractionnement par recyclage.

I-2. G. P. C. ANALYTIQUE

I-2-a. Appareillage

Nous avons utilisé un chromatographe WATERS ASSOCIATES ALP/GPC 501 dont le principe de fonctionnement est identique à celui de Chromatoprep 100.

L'injection est faite par une seringue dans une boucle mise ensuite en circuit par la rotation d'une vanne.

Les colonnes utilisées ont des perméabilités variant de 80 A° à $7\ 10^5$ A°.

Contrairement à l'appareil préparatif, le recyclage n'est pas possible.

I-2-b. Exploitation d'un chromatogramme

Le chromatogramme est découpé en bandes correspondant à des temps d'élution croissants ti et on mesure les hauteurs hi correspondantes.

Les volumes d'élutions Vi correspondants sont obtenus en multipliant ti par le débit d'élution D.

Les masses molaires Mi correspondantes sont obtenues sur le graphe $M = f(V_e)$ qui est construit à partir de la courbe d'étalonnage universel $\{\eta\} M = f(V_e)$ du chromatographe et de la relation $\{\eta\} = K M^{\alpha}$ relative au polymère étudié.

Les différentes masses molaires moyennes sont alors calculées par les relations suivantes :

$$\overline{Mn} = \frac{\Sigma h_i}{\Sigma h_i / M_i}$$

$$\overline{Mp} = \frac{\Sigma h_i M_i}{\Sigma h_i}$$

$$\overline{Mv} = \left\{ \frac{\Sigma h_i M_i^{\alpha}}{\Sigma h_i} \right\}^{\frac{1}{\alpha}}$$

Exemple de mesure :

Les différents résultats relatifs au chromatogramme de FD, représenté à la figure VI-8 de la troisième partie, découpé en 38 bandes, sont rassemblés dans le tableau de la figure p.

Les masses Mi ont été obtenues à partir des volumes d'élution Vi à l'aide de la courbe d'étalonnage relative à FD de la figure VI-7 de la troisième partie.

On obtient les masses molaires suivantes :

$$\overline{Mn} = 28{,}8\ 10^3$$

$$\overline{Mp} = 482\ 10^3$$

$$\overline{Mv} = 233\ 10^3$$

J. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Les thermogrammes sont obtenus à l'aide d'un appareil DU PONT.

On obtient directement : ΔT en fonction de T.

Les échantillons peuvent être placés sous atmosphère d'azote.

Par ailleurs, cet appareil permet les Analyses Thermiques Gravimétriques et Dilatométriques.

Nous donnons à titre d'exemple le chromatogramme de FD en figure 9.

K. AUTRES TECHNIQUES

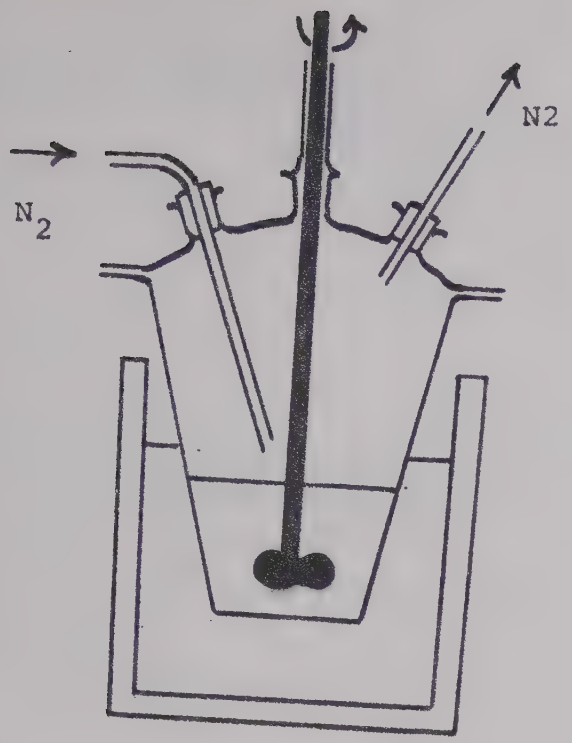
K-1. TEMPERATURES DE FUSION-DEGRADATION

Nous avons utilisé un microscope à platine chauffante pour déterminer la température du début de ramollissement des grains de polymère (début de la zone de fusion).

La température de fin de fusion ne peut être observée, le polymère se dégradant avant.

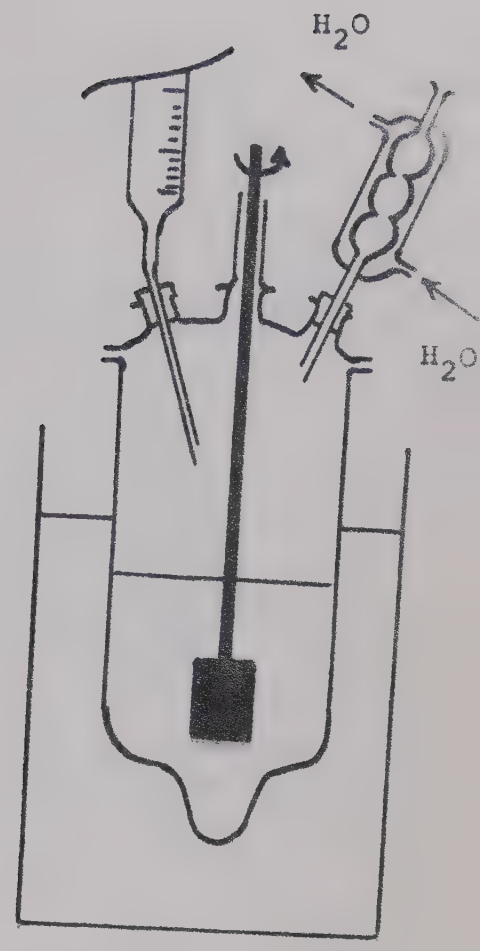
K-2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Nous avons enregistré les spectres infrarouges de certains échantillons, particulièrement avant et après hydrogénation, sous forme de films transparents obtenus par évaporation de solutions du polymère.



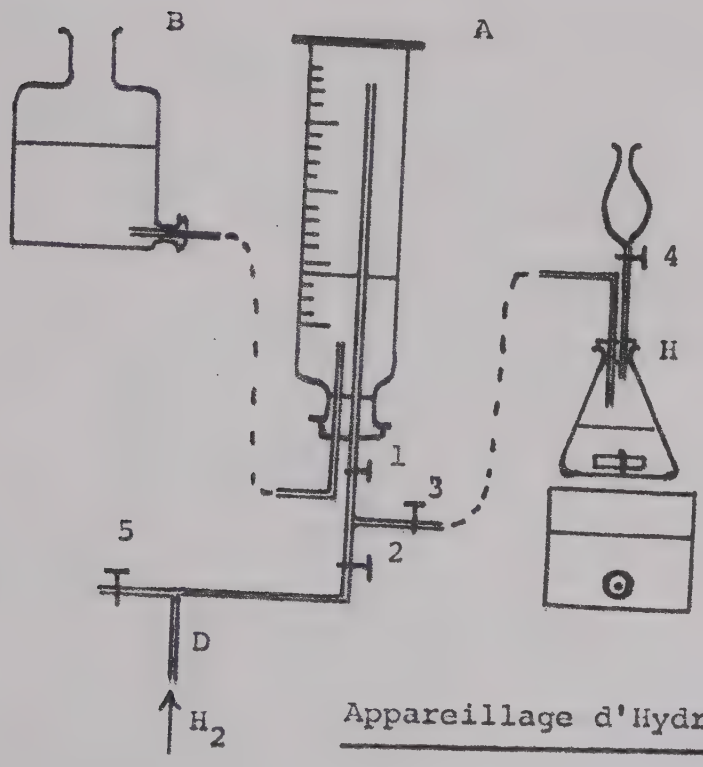
Réacteur de Polymérisation

(fig. a)



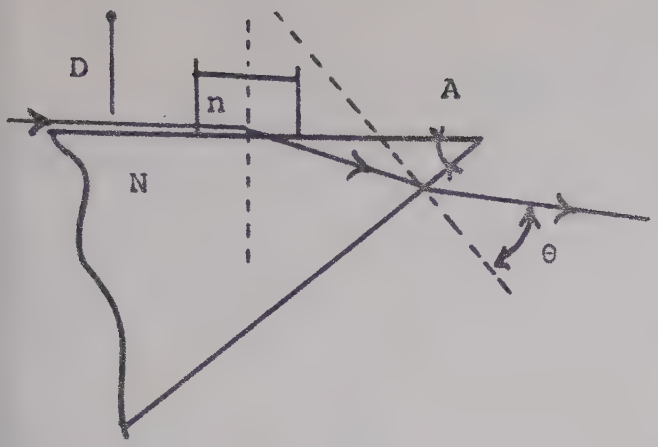
Vase de Fractionnement

(fig. b)



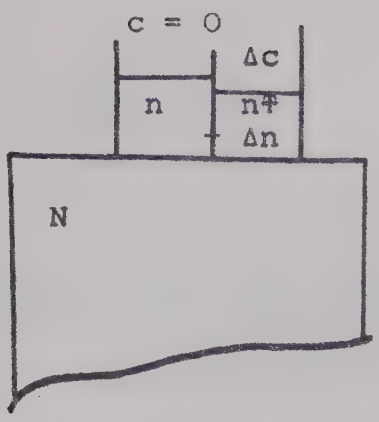
Appareillage d'Hydrogénation

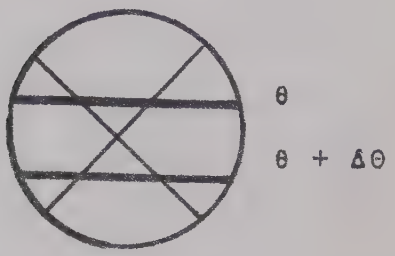
(fig. c)



Réfractomètre de Pulfrich

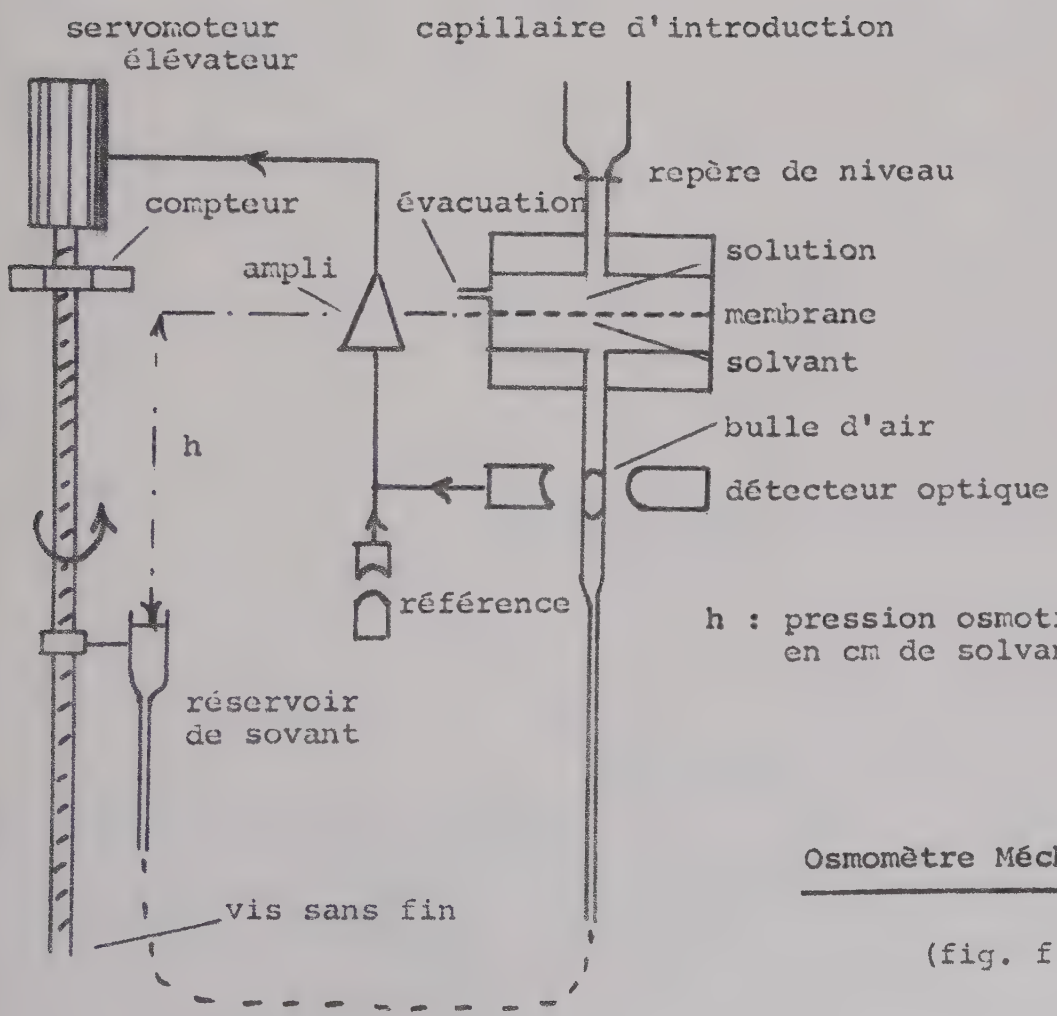
(fig. d)





Mesure Différentielle

(fig. e)



h : pression osmotique en cm de solvant

Osmomètre Méchrolab 500

(fig. f)

MECHROLAB, INC.
Mountain View, California

(fig. 8)

DATA SHEET ---- MEMBRANE OSMOMETER

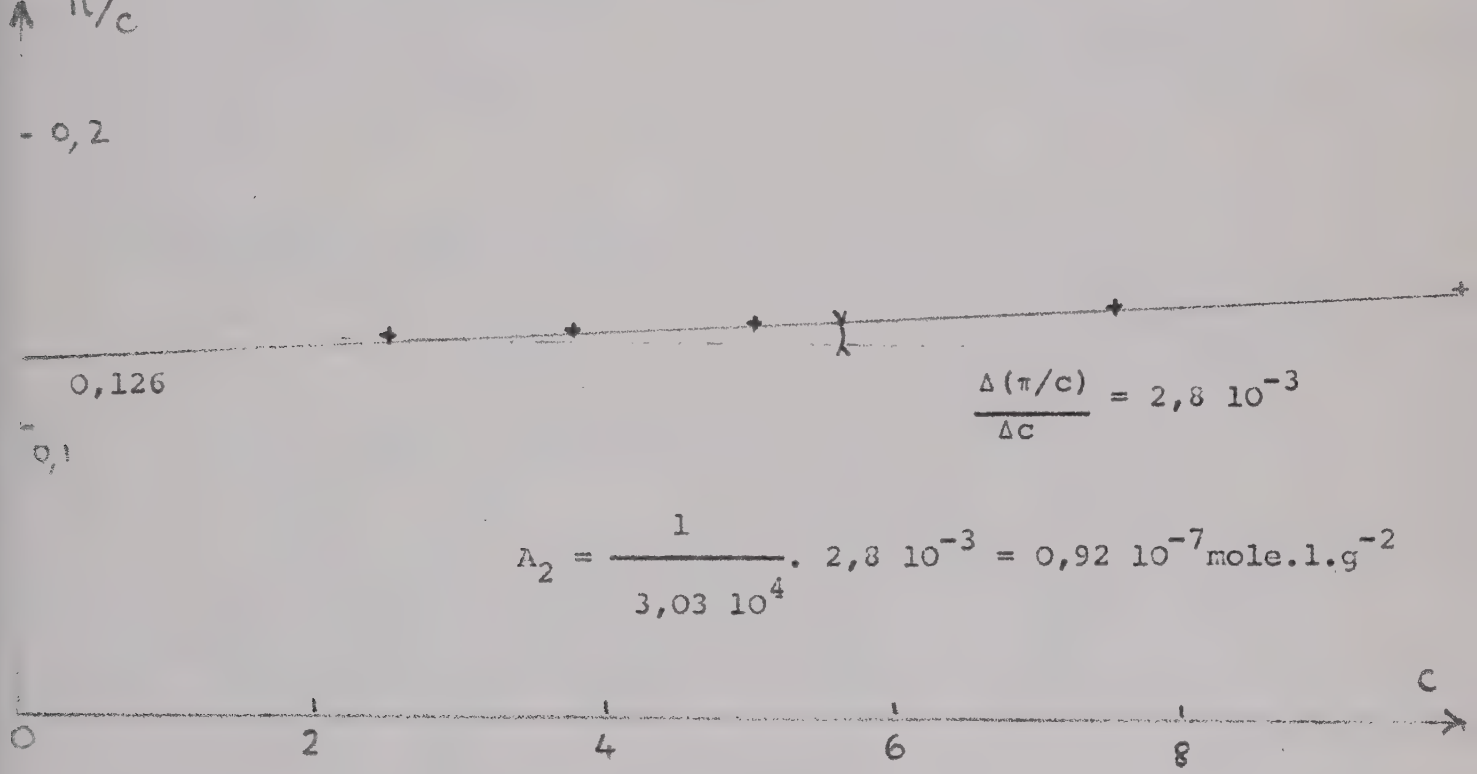
Customer: _____

Address: _____

Sample Description: FB 6 Membrane Used: Acétate de Cellulos

Solvent: Toluène Temperature: 37°C Instrument No. _____

Concentration (g/l)	10,0	7,5	3,75	5,0	2,5		
Solvent (P_o)	17,72	17,72	17,70	17,70	17,70		
Pressure (P)	19,25	18,81	18,20	18,39	18,03		
Pressure (P)	19,27	18,81	18,20	18,39	18,03		
Av. Pressure (P)	19,26	18,81	18,20	18,39	18,03		
$\pi = P-P_o$	1,54	1,09	0,50	0,69	0,33		
π/C	0,154	0,146	0,136	0,139	0,134		



$$A_2 = \frac{1}{3,03\ 10^4} \cdot 2,8\ 10^{-3} = 0,92\ 10^{-7} \text{ mole.l.g}^{-2}$$

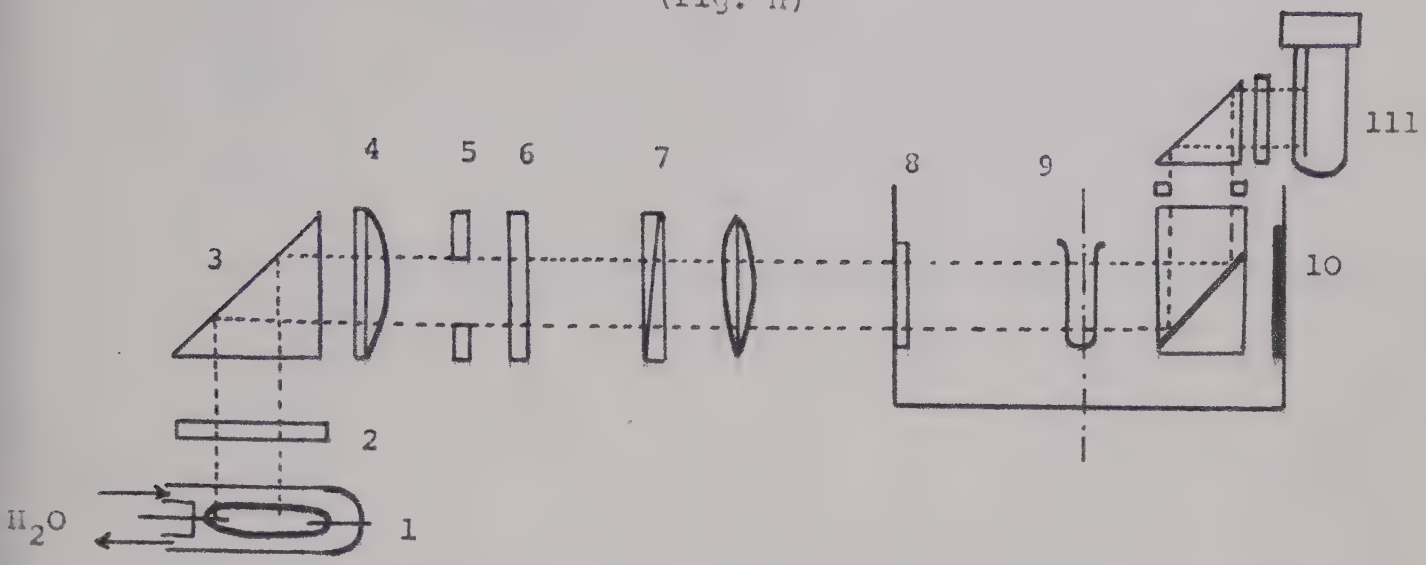
π/C (C→0) (from Graph) 0,126 RT = $3,03\ 10^4$

Molecular Weight = $\frac{RT}{\pi/C\,/\,C\to 0} = \frac{3,03\ 10^4}{0,126} = 240\,000\ M_n$

Analyst: _____ Date: _____

Photogoniodiffusimètre SOFICA

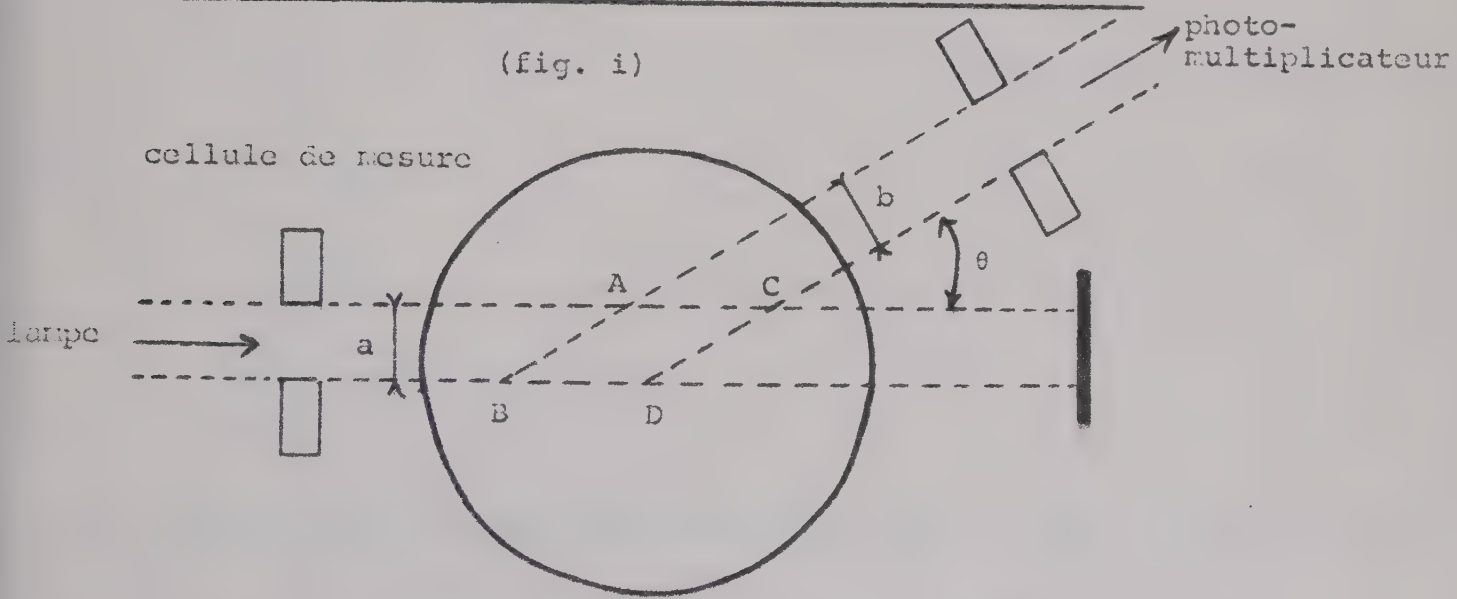
(fig. h)



1. Lampe à vapeur de mercure
2. Verre anticalorique
3. Prisme à réflexion totale
4. Condenseur optique
5. Diaphragme
6. Filtre optique
7. Polariseur
8. Cuve
9. Cellule de mesure
10. Piège à lumière
11. Photomultiplicateur

Variation du volume diffusant avec l'angle de mesure

(fig. i)



$$\mathcal{V}_{ABCD} = 2\mathcal{V}_{ABC} = 2(1/2 \cdot AB \cdot AC \cdot \sin\pi-\theta) = \frac{a}{\sin\theta} \cdot \frac{b}{\sin\theta} \cdot \sin\theta$$

$$\mathcal{V}_{ABCD} = a.b.\sin\theta$$

Référence Polaroid

λ = 5460 A°
t = 25 °C

$dn/dc = 0,142 cm^3 g^{-1}$

C_M = 11,8 g/cm³

(fig. j)

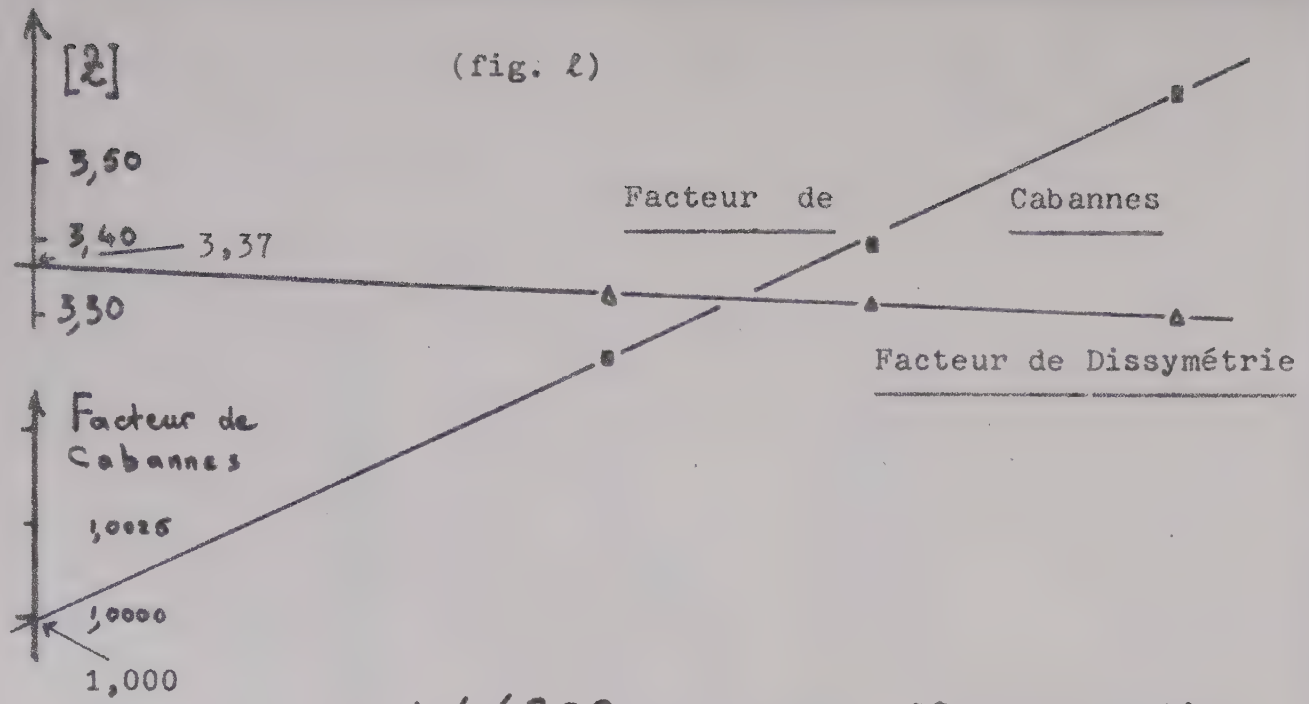
	$I_h(90)$	$I_v(90)$	$\rho = \frac{I_h(90) - I_{oh}(90)}{I_v(90) - I_{ov}(90)}$	$\frac{6+6\rho}{6-7\rho}$	$Z = \frac{I(45) - I_o(45)}{I(135) - I_o(135)}$
Solvant	$I_{oh}(90)$ = 17	$I_{ov}(90)$ = 37,5			
c_M	19	357,5	0,00625	1,014	3,31
$\frac{2}{3} c_M$	18	245	0,00482	1,010	3,32
$\frac{1}{2} c_M$	17,5	199	0,00310	1,007	3,33

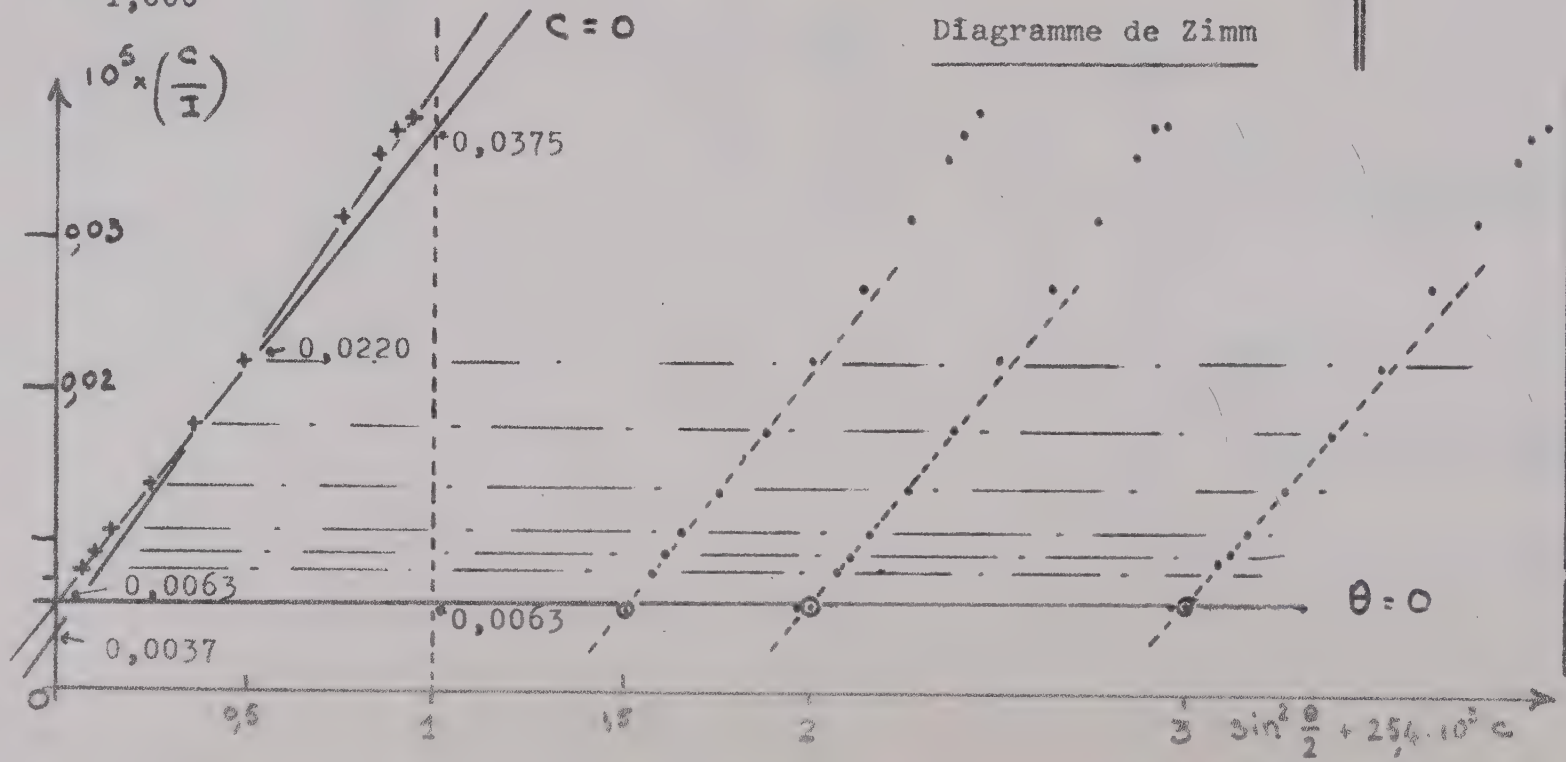
$\alpha = \frac{\sin\theta}{1+\cos^2\theta}$		0,286	0,374	0,471	0,693	0,905	1,0	0,905	0,693	0,471	0,374	0,286
$\theta =$		30°	37°,5	45°	60°	75°	90°	105°	120°	135°	142°,5	150°
↓C	$I_c =$	290	217	178	130	107	100	106	126	168	202	252
11,8	I'	5200	3600	2500	1360	855	640	585	665	870	1050	1340
	$(I'-I_c)$	4910	3383	2322	1230	748	540	479	539	702	848	1088
	$(\ )\times\alpha$	0,00840	0,00933	0,01079	0,01384	0,01743	0,02185	0,02722	0,03158	0,03569	0,03721	0,03792
	$\frac{C}{I}\times 10^5$	1405	1265	1095	851	676	540	433	373	331	317	311
7,87	I'	3650	2500	1700	970	605	452	427	485	635	760	980
	$(I'-I_c)$	3360	2283	1592	840	498	352	321	467	558	728	
	$(\ )\times\alpha$	0,00821	0,00924	0,01052	0,01355	0,01750	0,02241	0,02715	0,03170	0,03586	0,03779	0,03788
	$(\frac{C}{I})\cdot 10^5$	960	855	752	581	450	352	290	249	220	209	208
5,90	I'	2875	1930	1350	765	480	367	347	385	520	625	785
	$(I'-I_c)$	2585	1713	1172	635	373	267	241	269	352	423	533
	$(\ )\times\alpha$	0,00798	0,00921	0,01069	0,01341	0,01748	0,02210	0,02705	0,03165	0,03559	0,03729	0,03870
	$(\frac{C}{I})\cdot 10^5$	740	640	554	440	337	267	218	186	168	158	152
	I'											
	$(I'-I_c)$											
	$(\ )\times\alpha$											
	$(\frac{C}{I})\cdot 10^5$											
	I'											
	$(I'-I_c)$											
	$(\ )\times\alpha$											
	$(\frac{C}{I})\cdot 10^5$											
X	$\sin^2\frac{\theta}{2}$	0,067	0,104	0,146	0,250	0,371	0,500	0,630	0,750	0,854	0,895	0,937

$k = 25,4\ 10^3$

(fig. k)

(fig. 1)





FE 2

$\frac{1}{Mp} = 1,02.10^{-2} \times 100 \times 0,0063.10^{-5}$

$\rightarrow \overline{Mp} = 15,6.10^6$

$\overline{\rho_z} = 501 \sqrt{\frac{0,0375 - 0,0063}{0,0063}} = 1\,115$ A°

$A_2 = \frac{1}{2 \times 15,6.10^6} \times \frac{0,0063 \text{ à } 0,0063}{0,0063} = 0$

($m.cm^3.g^{-2}$)

$\{z\} = 3,37$

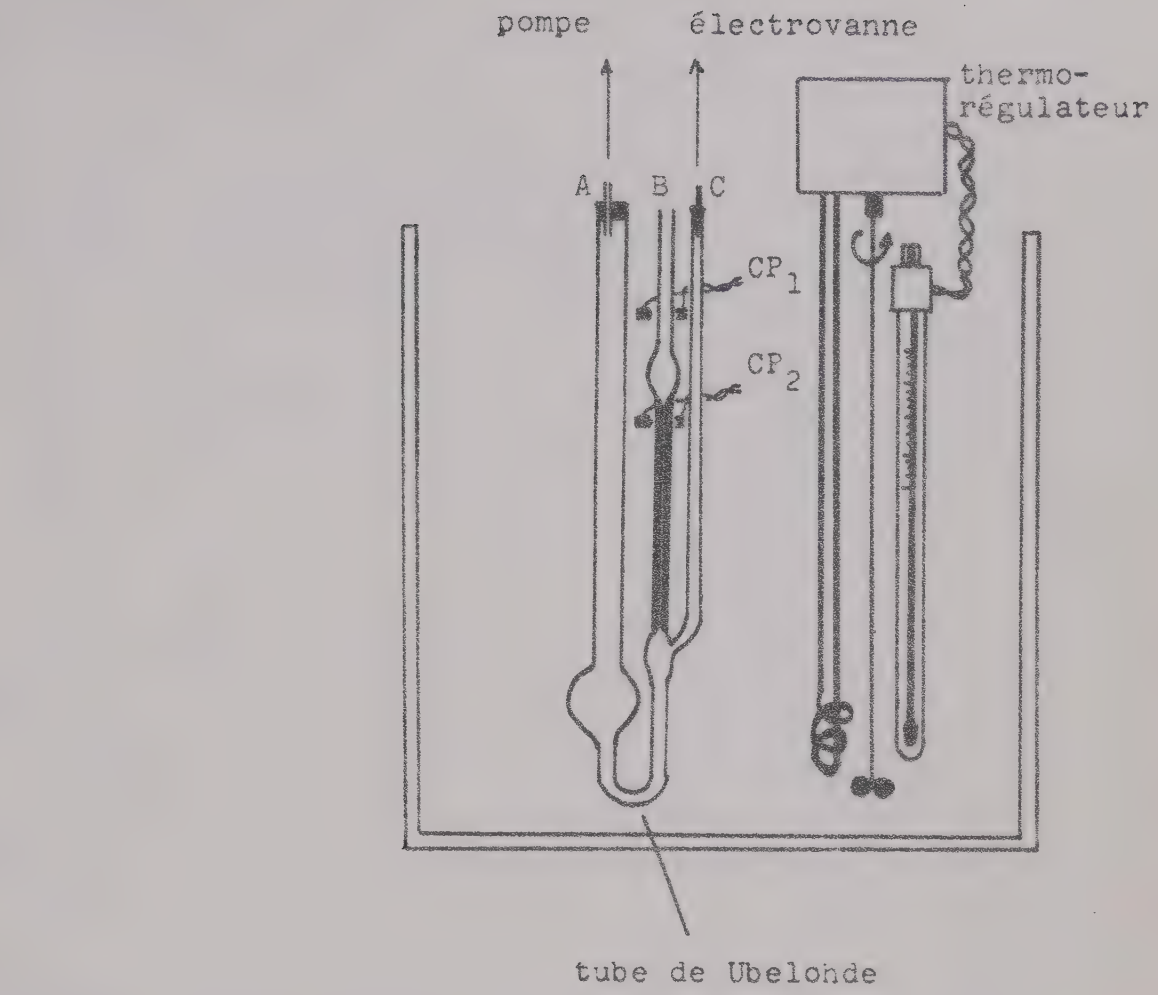
$P^{à\,1}(90) = \frac{0,0220}{0,0063} = 3,49$

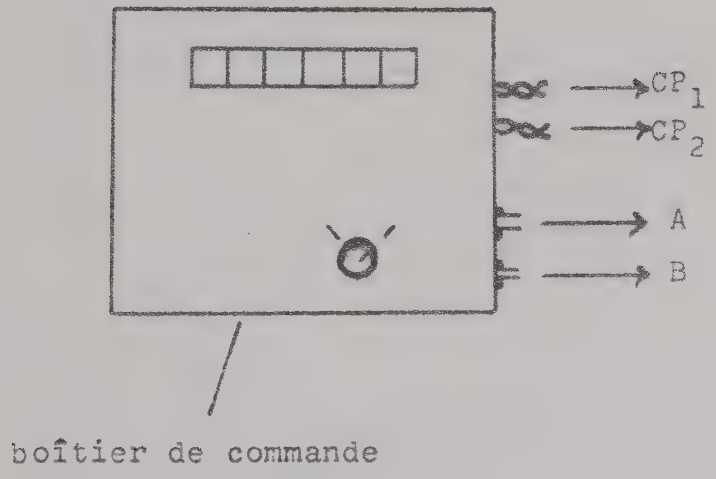
$\frac{1}{Mn} = 2 \times 1,02.10^{-2} \times 100 \times 0,0037.10^{-5}$

$\rightarrow \overline{Mn} = 13,2.10^6$

Facteur de Cabanes = 1,000

$Mp \cdot Mn = 1,18$





Viscosimètre automatique HEWLETT-PACKARD

(fig. m)

MESURE DE VISCOSITÉ INTRINSÈQUE

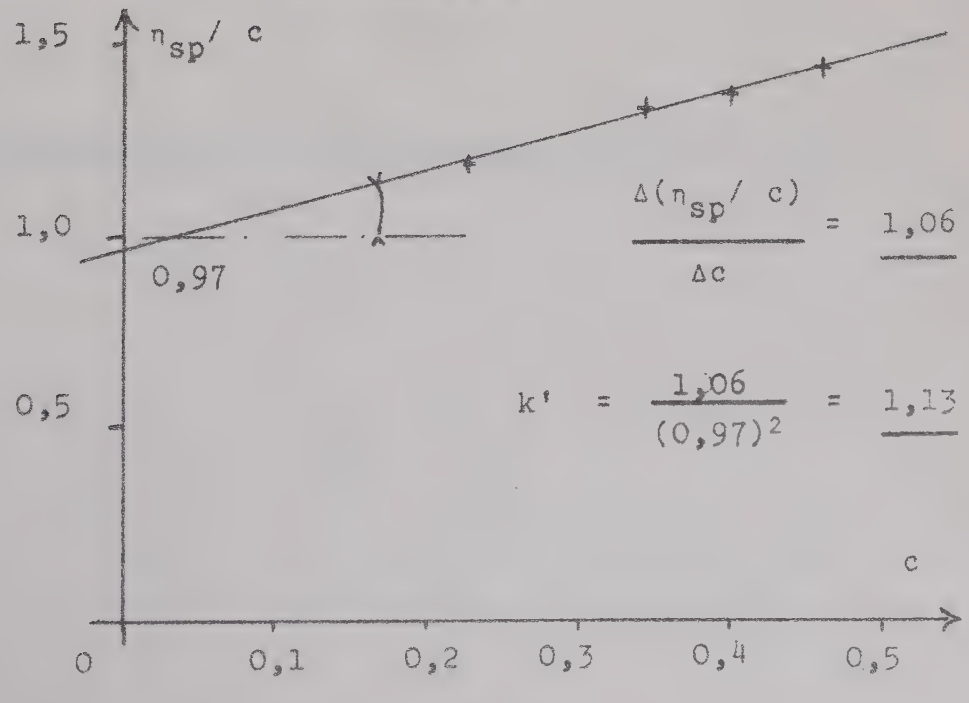
Echantillon: FB 5 **Solvant:** 93 % $C_2H_2Br_2$ et 7 % alcool benzylique **Tube N°** 3992

Température: 25°B

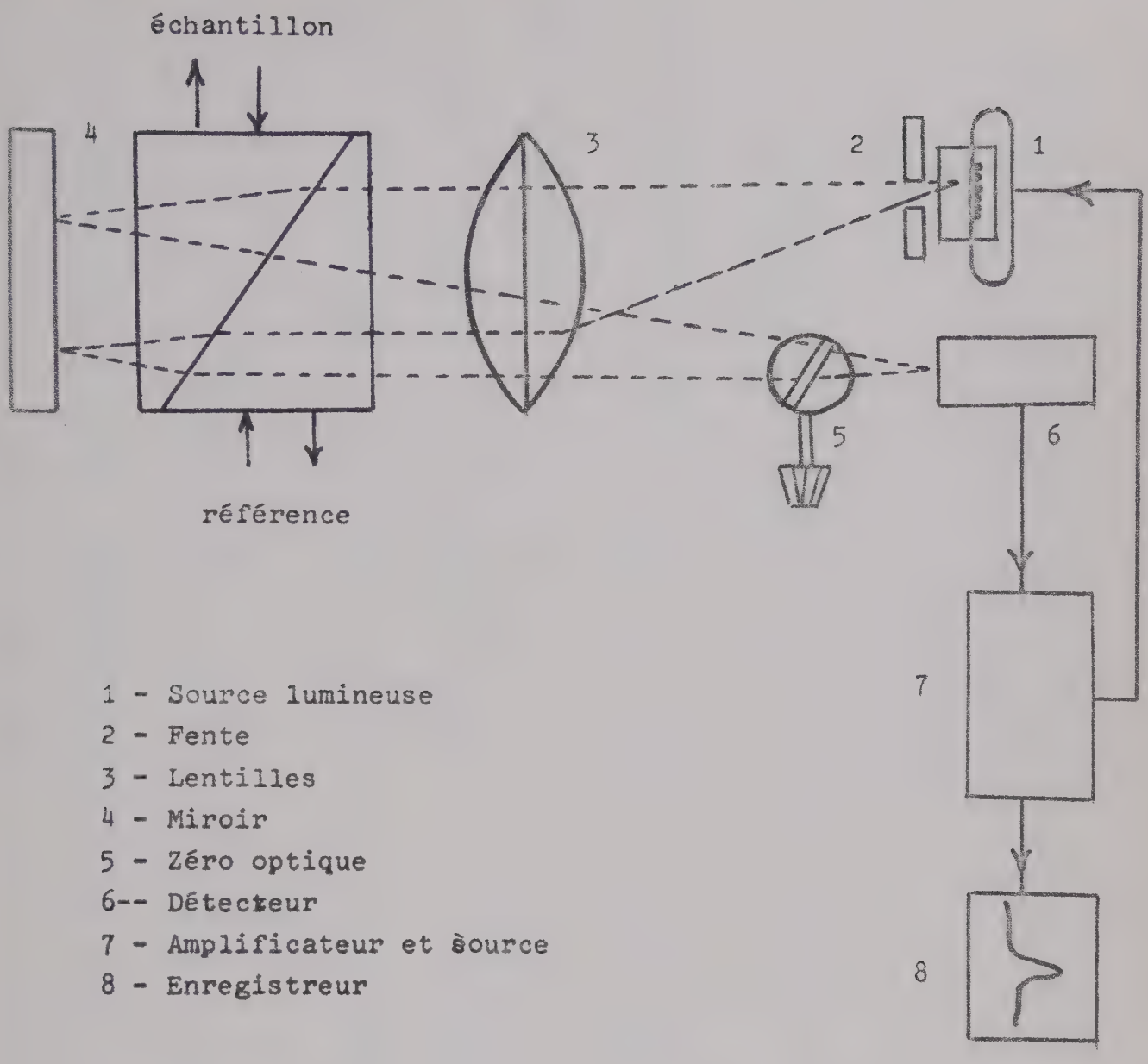
g/100cm3	T_0	0,458	0,400	0,343	0,229	
T_s	223,22	371,96	347,50	325,96	284,21	
	223,33	371,74	347,26	325,98	284,00	
	223,34	371,81	347,32	325,78	284,01	
T.moyen	223,3	371,7	347,3	325,8	284,0	
$T - T_0$		148,4	124,0	102,5	60,7	
$\frac{T - T_0}{T_0 c}$		1,45	1,38	1,34	1,19	

$$[\eta] = \left[\frac{T - T_0}{T_0 c}\right]_{c=0} = \frac{0,97}{} \text{ 100cm3/g}$$

$k' = 1,13$



(fig. n)



1 - Source lumineuse
2 - Fente
3 - Lentilles
4 - Miroir
5 - Zéro optique
6-- Détecteur
7 - Amplificateur et source
8 - Enregistreur

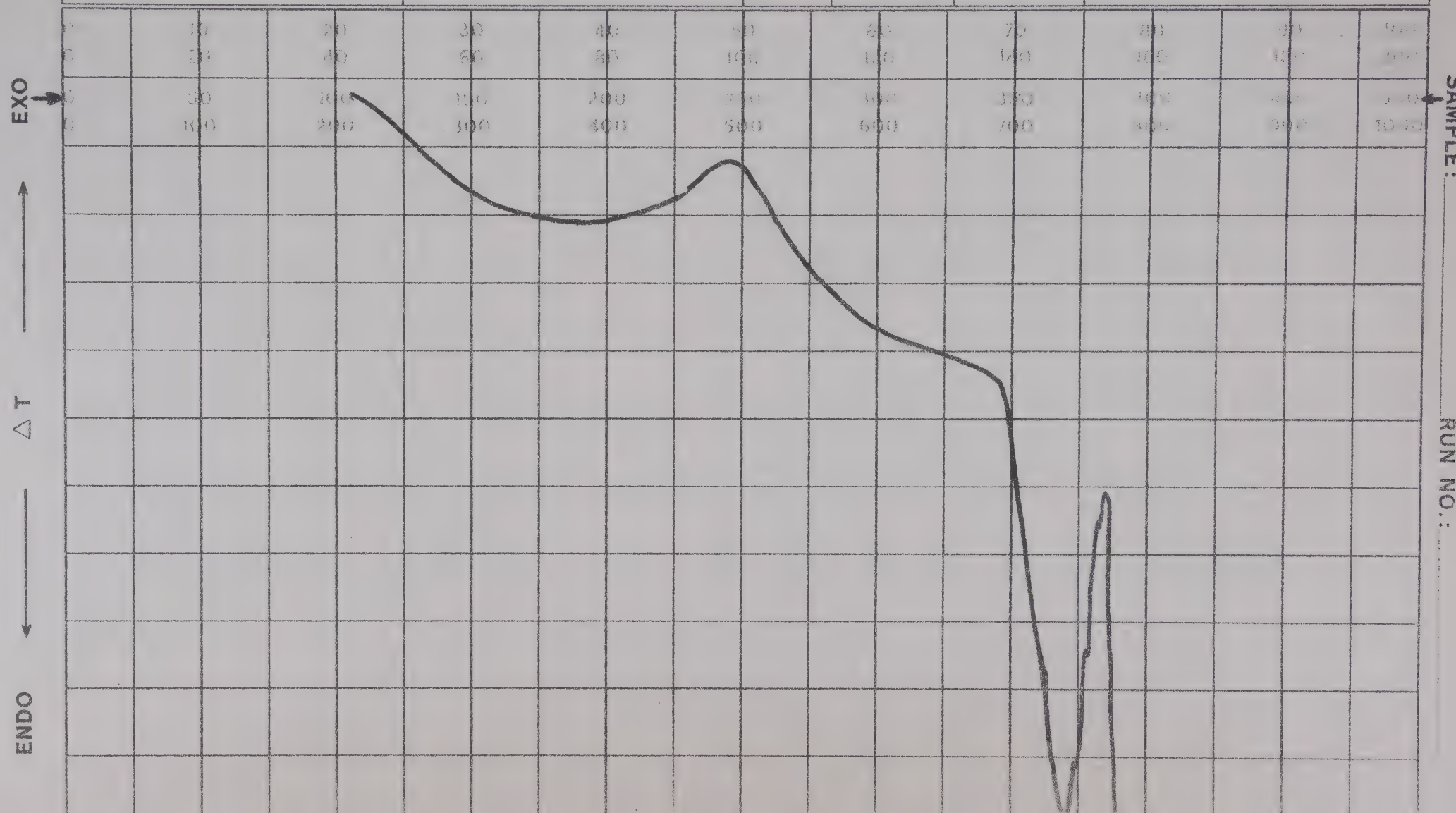
Réfractomètre diférentiel WATERS ASSOCIATES R-400

(fig. o)

G.P.C. analytique de FD

t_i mn	V_i cm^3	h_i mm	$M_i.10^{-6}$	$\frac{n_i}{M_i}.10^6$	$h_i.M_i.10^{-6}$	$h_i(M_i)^{0,43}.10^{-3}$
130	131,9	1	14,5	0	14,50	1,20
132,5	134,5	9	8,52	1	76,68	8,59
135	137,0	24	5,76	4	138,24	19,37
137,5	139,6	45	3,60	12	162,00	29,79
140	142,1	68	2,63	26	178,84	39,19
142,5	144,6	86	1,82	47	156,52	42,31
145	147,2	102	1,35	75	137,70	44,11
147,5	149,7	116	1,00	116	116,00	44,08
150	152,2	127	0,725	175	92,07	42,04
152,5	154,8	134	0,525	255	70,35	38,59
155	157,3	139	0,407	341	56,57	35,92
157,5	159,9	143	0,307	466	43,90	32,82
160	162,4	145	0,234	620	33,93	29,54
162,5	164,9	147	0,180	817	26,46	26,61
165	167,5	148	0,135	1096	19,98	23,78
167,5	170,0	144	0,106	1358	15,26	20,74
170	172,5	138	0,0794	1738	10,96	17,66
172,5	175,1	130	0,0633	2054	8,23	15,08
175	177,6	121	0,0513	2359	6,21	12,17
177,5	180,2	112	0,0417	2685	4,67	10,86
180	182,7	104	0,0331	3142	3,44	9,13
182,5	185,2	96	0,0269	3569	2,58	7,71
185	187,8	88	0,0214	4112	1,88	6,41
187,5	190,3	80	0,0174	4598	1,39	5,33
190	192,8	71	0,0141	5035	1,00	4,32
192,5	195,4	63	0,0112	5625	0,70	3,47
195	197,9	56	0,00912	6140	0,51	2,83
197,5	200,5	49	0,00759	6456	0,37	2,28
200	203	43	0,00631	6815	0,27	1,85
202,5	205,5	37	0,00525	7048	0,19	1,47
205	208,1	39	0,00327	6792	0,12	0,97
207,5	210,6	22	0,00355	6197	0,08	0,74
210	213,1	17	0,00302	5629	0,05	0,53
212,5	215,7	12	0,00246	4878	0,03	0,34
215	218,2	8	0,00204	3922	0,02	0,21
217,5	220,8	5	0,00170	2941	0,01	0,12
220	223,3	2	0,00141	1418	0,00	0,04
222,5	225,8	1	0,00118	847	0,00	0,02

SAMPLE: FD non fractionné ORIGIN:	SIZE REF. PROG. MODE RATE 20 °C/MIN, START °C	ATM. MM SCALE: T 50 °C/IN. ; ΔT 0,2 °C/IN. SHIFT: T 0 IN. ; ΔT IN.	RUN NO. DATE (fig. q) OPERATOR BASE LINE SLOPE



T R O I S I E M E P A R T I E

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS

I. POLYMERISATIONS ET FRACTIONNEMENTS

I-A. POLYMERISATION CATIONIQUE DU BIS (INDENYL - 1)

Nous avons étudié l'influence des facteurs suivants :

- Concentration en amorceur ... {A} ($TiCl_4$)
- Concentration en monomère ... {M}
- Durée de réaction ..... t

Ces essais portant chacun sur quelques grammes de monomère ont tous été conduits dans un réacteur de 0,5 litre, à la température initiale de - 70°C avec le chlorure de méthylène comme solvant. Volume réactionnel : 100 ou 200 cm3 selon le cas.

Les résultats obtenus sont portés dans les tableaux I-1 et I-2 sous les références NF X n, n étant le numéro d'ordre dans la série X.

Les viscosités intrinsèques sont mesurées à 25°C généralement dans le benzène, exceptionnellement dans le toluène. Ces deux solvants donnent le même résultat.

Les masses molaires sont mesurées par diffusion de la lumière dans le benzène à 25°C.

Résultats

On constate que la proportion de polymère insoluble passe de 0 à 100 % quand la durée de réaction dépasse une certaine limite. Cette limite varie avec les concentrations en amorceur et en monomère.

En particulier, plus grande est la concentration en amorceur, plus court est le temps au bout duquel le polymère est insoluble à 100 %.

Pour la même valeur de {M} = 0,1 m/ ℓ, ce temps est de moins de 90 mn quand {A} = 0,01 m/ ℓ, moins de 7 mn quand {A} = 0,015 m/ ℓ , et moins de 1 mn quand {A} = 0,05 m/ ℓ .

La concentration en amorceur semble également influer beaucoup sur la vitesse de réaction car le rendement est de 100 % au bout de 30 s lorsque $\{A\} = 0,015$ m/l alors qu'il faut entre 5 et 10 mn pour atteindre le même rendement lorsque $\{A\} = 0,01$ m/l, la concentration en monomère étant la même dans les deux cas.

Echantillons destinés aux fractionnements

Ces échantillons figurent dans le tableau I-2 sous les références FA, FB et FC.

Les conditions de polymérisation de FA ne sont pas précisées car il s'agit du mélange de deux échantillons différents.

FB a été obtenu par addition de plusieurs échantillons polymérisés dans des conditions de température et de concentrations identiques.

FC a été polymérisé en une seule fois, dans un réacteur de 3,5 litres (volume réactionnel : 2 l).

I-B. FRACTIONNEMENTS

I-B-1. Obtention des fractions et résultats

Nous avons réalisé trois fractionnements par double précipitation fractionnée du poly bis (indényl - 1) dans le couple solvant-précipitant toluène - éthanol, pour une température d'équilibre des phases réglée à 25°C. Concentration au départ : 1 %.

Les différentes fractions portent leur numéro d'extraction précédé de la référence de l'échantillon brut dont elles sont issues : FYm.

Les résultats sont portés dans les tableaux I-3, I-4 et I-5.

Les pourcentages massiques simples et cumulés ne sont calculés que sur la partie soluble de chaque fraction.

Remarque : Dans le cas du fractionnement FC (cf. tableau I-5), nous faisons apparaître le résultat d'un refractionnement : les échantillons FC α1 et FCα 2 sont issus du mélange refractionné des fractions FC9 et FC10.

I-B-2. Courbes de distribution

a) Caractéristiques intégrales

Pour chacun des fractionnements, nous avons porté la viscosité intrinsèque en abscisse et, en ordonnée, le pourcentage cumulé de la fraction précédente, plus la moitié du pourcentage simple de la fraction considérée :

$$h_i = (\%\ \text{cumulé})_{i-1} + \frac{(\%\ \text{simple})_i}{2}$$

Nous obtenons ainsi des courbes en escalier dont les points correspondants sont situés au milieu des paliers verticaux. Les courbes passant au plus près de ces points sont les caractéristiques intégrales.

b) Caractéristiques différentielles

Elles s'obtiennent en principe en portant la pente de la courbe intégrale en fonction de la viscosité. Nous avons porté en fait le rapport des accroissements :

$$\frac{\Delta h}{\Delta \{\eta\}} = \frac{h_i - h_{i-1}}{\{\eta\}_i - \{\eta\}_{i-1}}$$

Les échantillons FB (**fig** I-2) et FC (**fig** I-3) présentent des courbes de distribution d'allure classique. Ce n'est pas le cas de l'échantillon FA (**fig** I-1) dont les courbes présentent un point anguleux. Nous pensons pouvoir attribuer cette particularité au fait que FA a été obtenu par mélange de deux échantillons différents.

Une distribution analogue a été trouvée par HENRY (50) dans le cas d'un mélange d'une fraction de faible masse molaire de polyéthylène haute densité à une fraction de forte masse molaire du même polymère.

I-C. COMPORTEMENT DU POLY BIS (INDENYL - 1) EN SOLUTION

I-C-1. Solubilité

L'étude du poly bis (indényl - 1) a été souvent rendue difficile par le comportement de ce polymère d'une part lorsqu'il est maintenu longtemps en solution, d'autre part lorsqu'on veut le remettre en solution après l'avoir précipité et séché. Le séchage lui-même est délicat.

La solubilité du polymère est bonne car même pour des échantillons de masse molaire élevée, on peut obtenir des concentrations dépassant 50 g/l.

Par contre, si l'on maintient le polymère en solution étendue exposée à la lumière pendant une longue durée, ce qui est le cas lors des fractionnements, on constate une formation continue de polymère insoluble. Ceci ressort clairement des tableaux I-3, I-4 et I-5.

Cette production de polymère insoluble, qui est due à la formation, soit de molécules pontées, soit d'agrégats, tend à diminuer lorsque diminue la masse molaire moyenne des molécules restant en solution.

Les rendements totaux, de l'ordre de 90 %, sont normaux.

Les rendements en polymère soluble, nettement plus faibles, sont compris entre 67 et 81 %.

Le séchage des échantillons doit se faire entre 25 et 45°C, à l'abri de la lumière et en l'absence de toute vapeur acide ou alcaline. Si ces conditions ne sont pas respectées, le polymère risque de jaunir et de devenir très difficile à redissoudre.

Il arrive cependant qu'un échantillon parfaitement soluble avant séchage ne le soit plus que partiellement après cette opération même correctement réalisée.

Ce phénomène n'est que faiblement lié à la masse molaire du polymère. Il doit dépendre surtout de facteurs sur lesquels nous n'avons pas un contrôle suffisant pour en assurer une parfaite reproductibilité ; conditions exactes de précipitation et de filtration.

Cette insolubilité se traduit par l'apparition de "paillettes" de polymère très fortement gonflé, en suspension dans le solvant.

Il semble qu'il y ait intérêt, pour prévenir ce phénomène, à réaliser des précipités de polymère aussi fins que possible, en agitant très vivement la solution et en ajoutant le précipitant goutte-à-goutte.

I-C-2. Essais d'hydrogénation

Afin d'éliminer les risques de pontage en solution du poly bis (indényl-1), nous avons essayé d'hydrogéner les liaisons éthyléniques présentes dans le polymère. Leur proportion étant vraisemblablement faible, les modifications de masse molaire et de structure de polymère par hydrogénation doivent être faibles. Nous avons cherché à vérifier cette hypothèse.

a) Mise en évidence de l'hydrogénation

Les spectres I R du polymère avant et après hydrogénation ne présentent que de faibles modifications. On remarquera sur la figure I-4, la disparition d'un pic à 1 715 cm^{-1} : ce pic est relativement important pour l'échantillon PCIND, insoluble dans le benzène ; il est moins accusé pour l'échantillon soluble PRC ; il n'apparaît pas dans les spectres de PRCH α et PRCH ε, produits de l'hydrogénation catalytique de PRC.

b) Etude quantitative

Nous n'avons pas cherché à mettre en évidence par analyse élémentaire, l'augmentation du pourcentage d'hydrogène, car elle est sans doute inférieure à la précision des mesures.

Par contre, nous avons obtenu des indications quantitatives par la mesure des volumes d'hydrogène absorbés. Nous avons pour cela utilisé l'appareil décrit dans la deuxième partie, chapitre D.

Des essais préliminaires nous ont permis de vérifier que les fuites d'H_2 étaient négligeables pour des durées inférieures à 200 mn.

Il est apparu nécessaire d'utiliser un catalyseur pour obtenir une réaction totale assez rapide. Le Nickel de Ramey a été essayé en vain. Nous avons par contre obtenu des résultats avec le Palladium à 10 % sur charbon actif.

Il est cependant impossible de mesurer directement le volume d'hydrogène ayant servi à saturer les liaisons éthyléniques à cause des facteurs suivants :

- L'agitation du solvant ($C_6 H_6$) entraîne l'apparition d'une surpression d'environ 1 cm d'eau, soit un volume déplacé de 9 cm3.
- Le catalyseur absorbe 14 cm3 d'H_2/gramme, en l'absence de polymère.
- En présence de polymère, l'absorption totale d'H_2 varie selon une courbe du type de celle représentée à la figure I-5 (cas de l'échantillon PCIND).

L'étude de la courbe ci-dessus montre que la variation devient linéaire lorsque la masse de polymère est suffisante. Ainsi en passant de 2 à 4 de polymère, le volume total d'H_2 absorbé passe de 54 à 57 cm3, soit 3 cm3 pour 2 g de polymère.

Dans les conditions expérimentales (20°C, 760 mn Hg), 2 g de polymère absorberaient au maximum (c'est-à-dire, avec une liaison éthylénique par motif) :

$$22,4 \times \frac{293}{273} \times \frac{2}{230} = 209 \text{ cm3 d' } H_2$$

L'échantillon PCIND présente donc statistiquement :

$\frac{3}{209} \simeq$ 15 liaisons éthyléniques pour 1 000 motifs, soit une double liaison résiduelle pour 66 motifs.

c) Etude des propriétés du poly bis (indényl -1) hydrogéné

Aux incertitudes de mesure près, nous n'avons pu relever aucune différence entre PRC et PRCH α en comparant leurs viscosités, incréments d'indice et diagrammes de diffusion de lumière.

Il semble donc que l'on ait intérêt à hydrogéner le poly bis (indényl - 1) avant de le fractionner par précipitations successives. Cette opération ne modifie pas les propriétés du polymère en solution et doit améliorer le rendement en polymère soluble d'une part et abaisser la polydispersité des fractions d'autre part, en permettant de redissoudre les coacervats par élévation de la température.

Remarque : En solution dans le benzène, le poly bis (indényl - 1) peut acquérir des charges électriques par frottement, par exemple en agitant la solution à l'aide d'un barreau magnétique.

Les charges se manifestent particulièrement au cours de la filtration sur verre fritté, la solution remontant le long de la paroi et pouvant même être expulsée.

Tableau I - 1

référence échantillon	{A} m/ℓ	{M} m/ℓ	t mn	rend.^{mt} %	% de soluble	{η} 100cm^3/g	Mp·10^{-4}
NFA 1	0,05	0,1	1	100	0	-	-
NFA 2	0,05	0,1	1 $-\frac{1}{4}$	100	0	-	-
NFA 3	0,05	0,1	1 $-\frac{1}{2}$	100	0	-	-
NFB 1 (1)	0,01	0,1	1	0	-	-	-
NFB 2	0,01	0,1	5	20	100	0,12	5,6
NFB 3	0,01	0,1	10	100	100	0,17	14,6
NFB 4	0,01	0,1	20	100	70	0,81	774
NFB'4 (2)	-	-	-	-	-	0,50	440
NFB 5	0,01	0,1	30	100	13	0,26	210
NFB 6	0,01	0,1	60	100	5	-	219
NFB 7	0,01	0,1	90	100	0	-	-
NFC 1	0,015	0,1	$\frac{1}{2}$	100	100	0,18	10,5
NFC 2	0,015	0,1	1	100	100	0,20	14,0
NFC 3	0,015	0,1	2	100	100	0,21	14,3
NFC 4	0,015	0,1	3	100	100	0,29	31,1
NFC 5	0,015	0,1	5	100	20	0,19	47,6

(1) NFB 1 est en fait du monomère.

(2) NFB'4 est obtenu à partir de NFB 4 après élimination des molécules de masses molaires élevées.

Tableau I - 2

référence échantillon	{A} m/ℓ	{M} m/ℓ	t. mn	rend.^{mt} %	% de soluble	{n} 100cm^3/g	Mp·10^{-4}
NFD 1 (1)	0,01	0,2	1	0	-	-	-
NFD 2	0,01	0,2	5	50	100	0,108	3,5
NFD 3	0,01	0,2	6	80	100	0,13	6,4
NFD 4	0,01	0,2	7	90	100	0,18	13,3
NFD 5	0,01	0,2	8	45	100	0,076	3,6
NFD 6	0,01	0,2	10	100	100	0,29	117
NFD 7	0,01	0,2	15	100	100	0,40	310
NFD 8	0,01	0,2	20	100	20	0,16	31,0
NFE 1 (2)	0,01	0,1	1	20	100	0,081	1,5
NFE 2	0,01	0,1	2	30	100	0,10	1,9
NFE 3	0,01	0,1	3	70	100	0,14	4,7
NFE 4	0,01	0,1	4	85	100	0,16	6,4
NFE 5	0,01	0,1	5	100	100	0,32	76
PRC	0,01	0,17	5	100	100	0,24	40
FA	-	-	-	-	-	0,17	53,3
FB	0,01	0,1	10	100	100	0,31	183
FC	0,01	0,13	10	100	25	0,30	157

(1) NFD 1 est en fait du monomère.

Les polymérisations des échantillons NFD 1 à 4 ont été amorcées à l'aide d'une solution de $TiCl_4$ plus ancienne que pour NFD 5 à 8.

(2) L'amorceur a généralement été introduit à la microburette sous forme de solution molaire, sauf dans le cas de la série NFE pour laquelle il a été placé au préalable dans une ampoule à brome et dilué (soit 10 cm3 de solution décimolaire), sous atmosphère d'azote.

Tableau I - 3

Référence fraction	Partie insoluble g	Partie soluble g	% Simple	% Cumulé	$\{\eta\}$ 100 cm^3/g
FA 1	0,425	0	-	-	-
FA 2	0,660	0	-	-	-
FA 3	0,075	2,685	15,95	100	0,27
FA 4	traces	11,054	65,60	84,05	0,17
FA 5	traces	0,153	0,91	18,45	0,14
FA 6	traces	0,812	4,82	17,54	0,098
FA 7	traces	1,053	6,25	12,72	0,085
FA 8	traces	1,072	6,47	6,47	0,066

- Fractionnement de 20,83 g de l'échantillon FA :
  - rendement total : 87 %
  - rendement en polymère soluble : 81 %

Tableau I - 4

Référence Fraction	Partie insoluble g	Partie soluble g	% Simple	% Cumulé	$\{n\}$ 100 cm^3/g	$Mpx10^{-4}$	ρ_z A°	A_2x10^5 $m.cm^3.g$
FB 1	3,5	0	-	-	-	-	-	-
FB 2	2,5	0	-	-	-	-	-	-
FB 3	0,3	0	-	-	-	-	-	-
FB 4	traces	6,02	22,4	100	1,36	3400	1610	-4,8
FB 5	traces	3,71	13,8	77,6	0,65	502	836	-0,8
FB 6	traces	3,98	14,9	63,8	0,39	119	542	5,6
FB 7	traces	4,83	17,9	48,9	0,22	24,7	-	-
FB 8	traces	2,79	10,5	31,0	0,17	20,4	277	-
FB 9	traces	5,47	20,5	20,5	0,11	3,81	-	34,2

Fractionnement de 40,00 g de l'échantillon FB :

- rendement total : 83 %
- rendement en polymère soluble : 67 %

Tableau I - 5

Référence fraction	Partie insoluble g	Partie soluble g	% Simple	% Cumulé	$[\eta]$ 100 cm^3/g	$Mpx10^{-4}$	ρ_z A°	A_2x10^5 $m.cm^3.g^{-2}$
FC 1	0,84	0	-	-	-	-	-	-
FC 2	1,89	0	-	-	-	-	-	-
FC 3	0,02	1,50	13,45	100	0,75	2180	1250	-
FC 4	0,03	0,55	4,91	86,55	0,49	391	725	-
FC 5	0,03	0,52	4,65	81,64	0,48	380	640	2,04
FC 6	0,02	0,68	6,06	76,99	0,47	337	641	2,54
FC 7	0,04	0,33	2,95	70,93	0,44	327	659	-
FC 8	0,01	0,56	5,00	67,98	0,32	97,8	294	5,1
FC 9	0,02	1,92	17,14	62,98	0,27	49,5	268	5,3
FC10	0,02	1,70	15,20	45,84	0,18	16,1	209	18,7
FC11	0,01	0,84	7,50	30,64	0,15	11,4	-	33,9
FC12	0,01	0,42	3,75	23,14	0,14	9,2	-	-
FC13	0,01	0,40	3,58	19,39	0,12	5,1	-	96
FC14	0,01	0,62	5,54	15,81	0,11	4,7	-	-
FC15	traces	0,84	7,50	10,27	0,082	2,1	-	143
FC16	traces	0,31	2,77	2,77	0,041	0,83	-	-
FC 1	-	-	-	-	0,22	29,5	284	12,1
FC 2	-	-	-	-	0,18	18,8	251	28,9

Fractionnement de 15,0 g de l'échantillon FC :

- rendement total : 94 %
- rendement en polymère soluble : 75 %

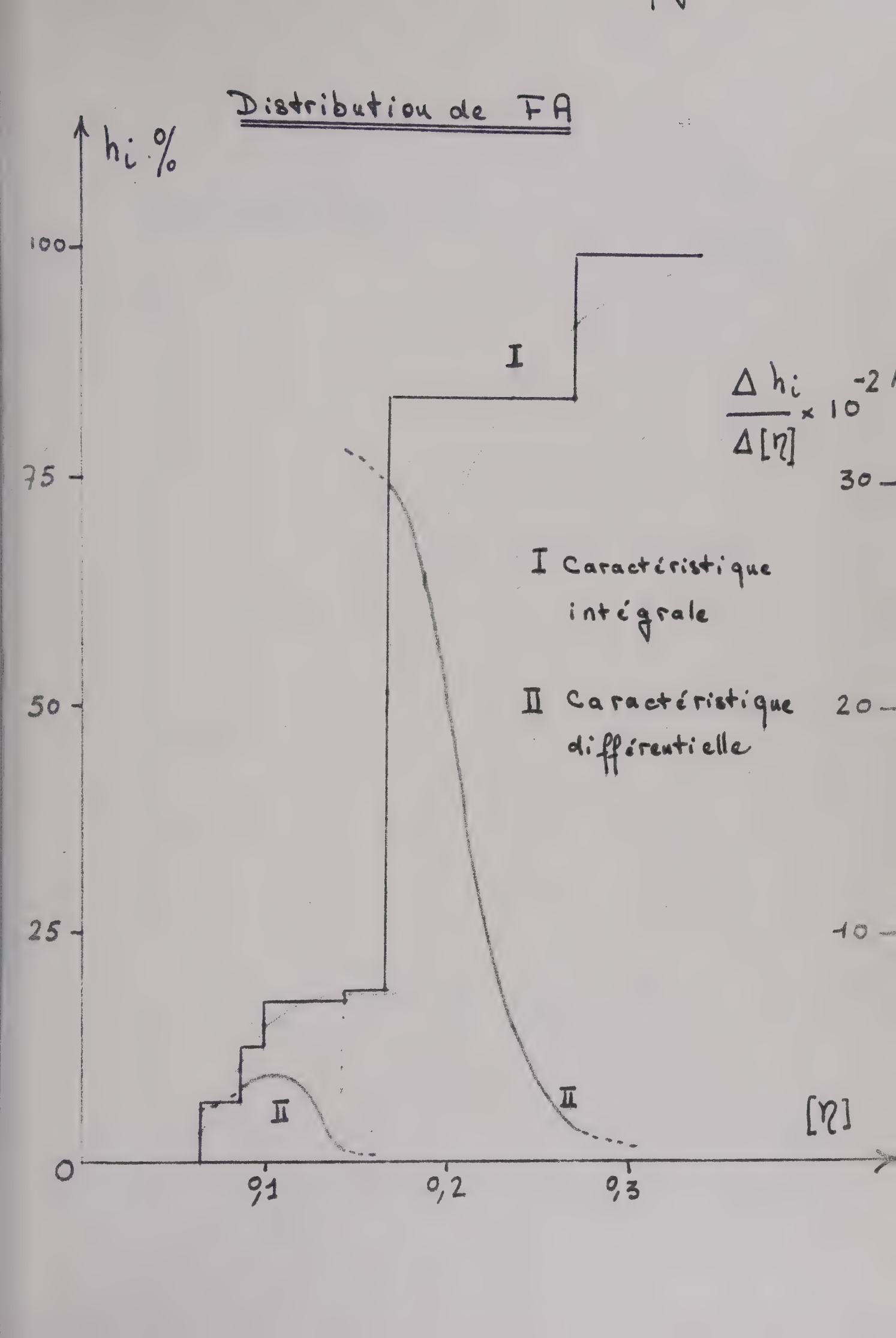

Distribution de FA
h_i %
100
75
50
25
0
I
II
II
$\frac{\Delta h_i}{\Delta[\eta]} \times 10^{-2}$
30
20
10
I Caractéristique intégrale
II Caractéristique différentielle
[η]
0,1
0,2
0,3

fig. I-2

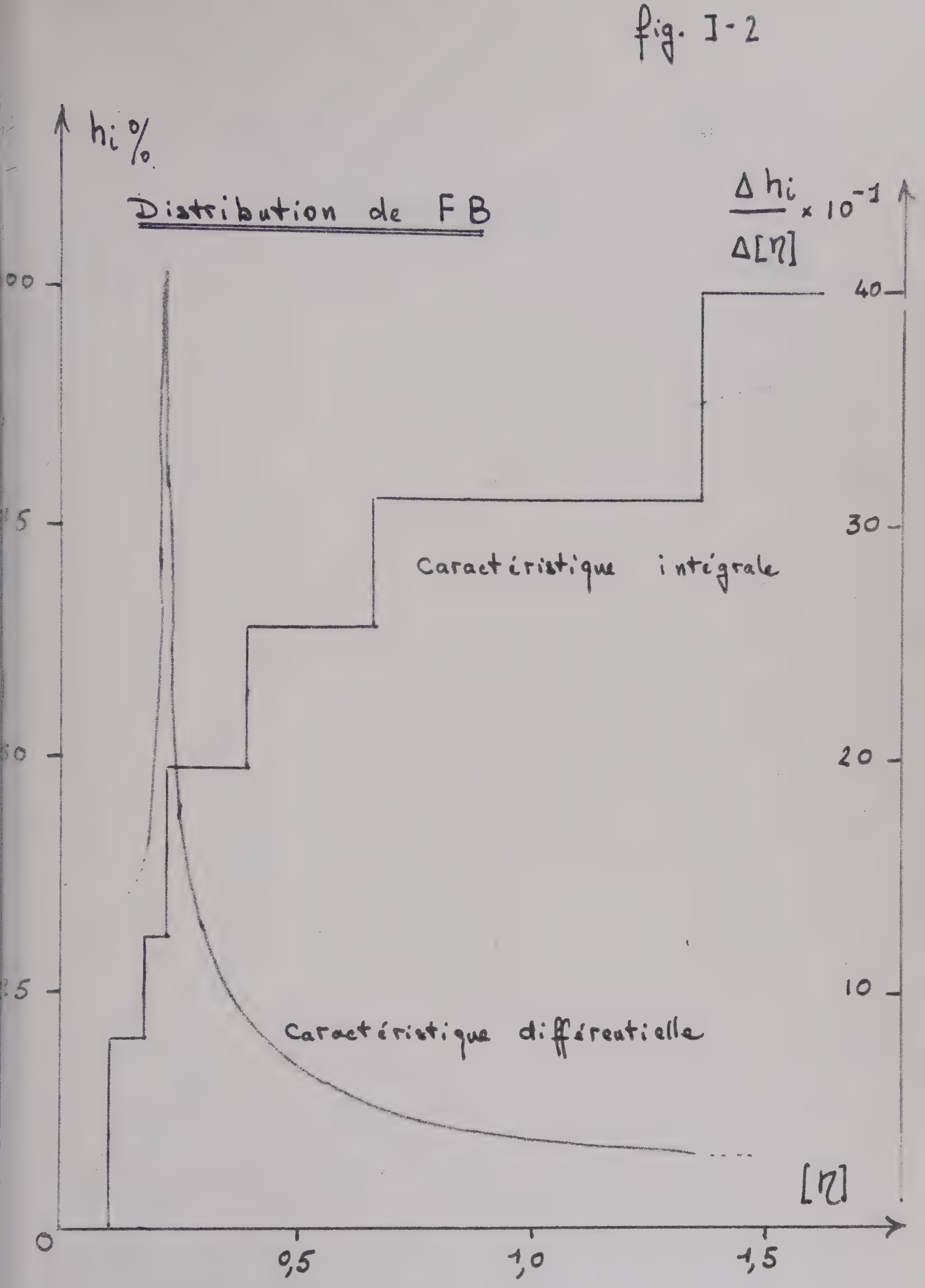

h_i %
Distribution de FB
$\frac{\Delta h_i}{\Delta[\eta]} \times 10^{-1}$
40
30
20
10
Caractéristique intégrale
Caractéristique différentielle
[η]
0
0,5
1,0
1,5

fig. I-3

Distribution de FC

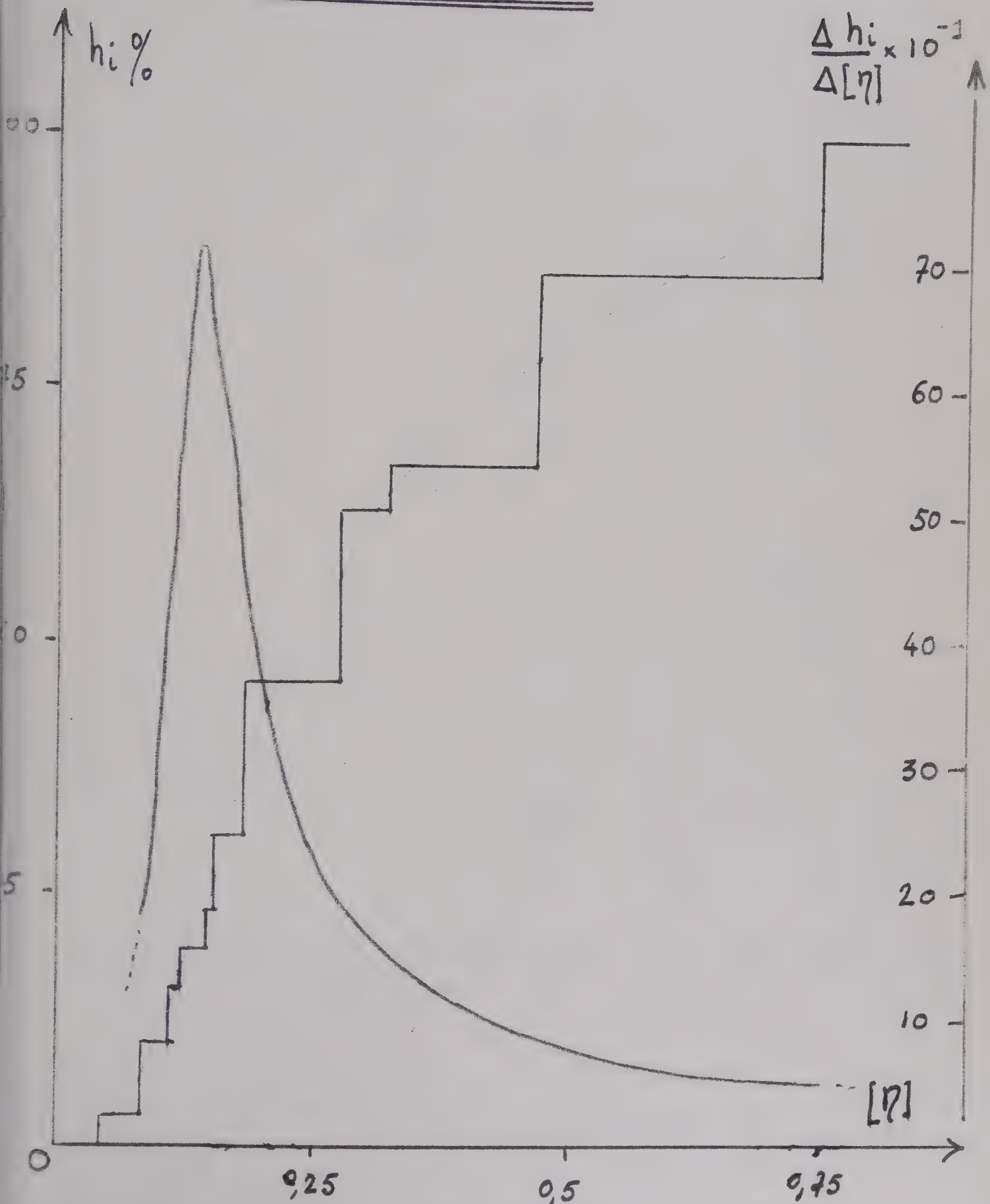
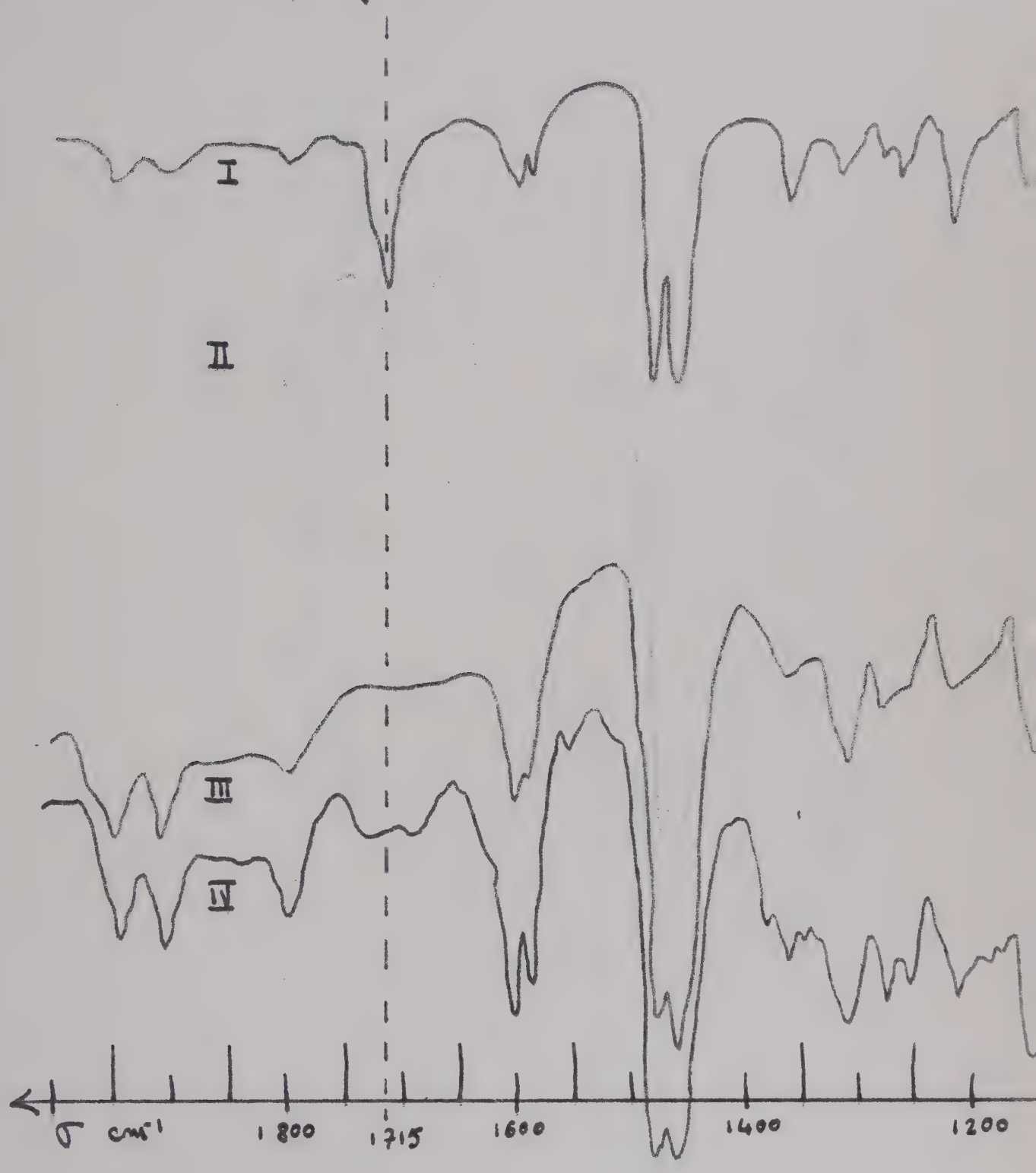


fig. I-4

Spectres I.R.

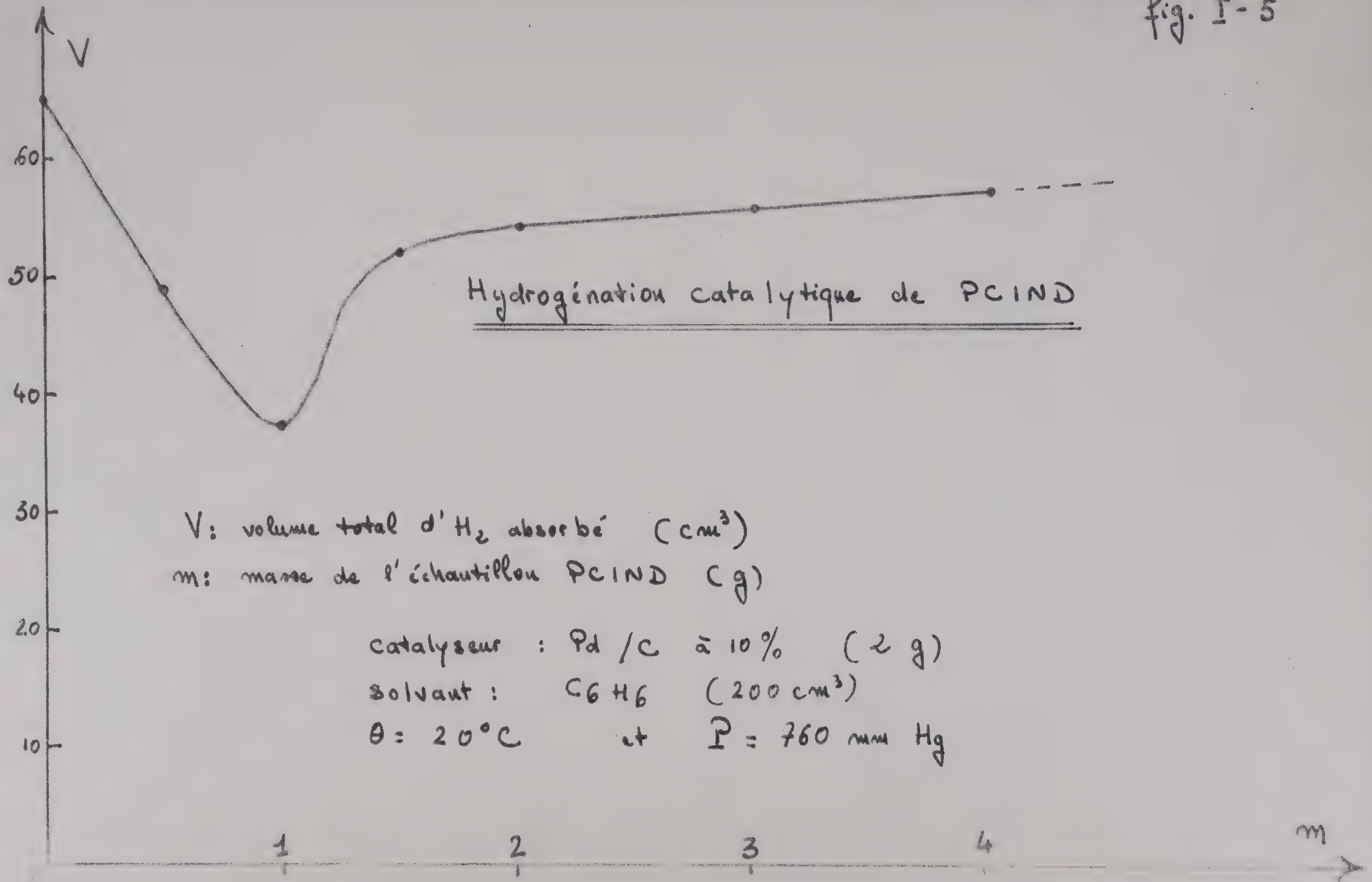
(hydrogénation)



I : PCIND
II : PRC
} non hydrogénés

III : PRC Hα
IV : PRC Hε
} hydrogénés

fig. I - 5



Hydrogénation catalytique de PCIND

V: volume total d'H_2 absorbé (cm^3)

m: masse de l'échantillon PCIND (g)

catalyseur : Pd /C ≈ 10 % (2 g)

solvant : C_6H_6 (200 cm^3)

θ = 20°C et P = 760 mm Hg

II. ETUDE DE L'INCREMENT D'INDICE

II-A. INFLUENCE DU SOLVANT

L'incrément d'indice intervenant dans la mesure des masses molaires par diffusion de la lumière, nous avons procédé à sa détermination dans des conditions identiques : température 25°C, raie verte du mercure (5461 A°), polymère en solution dans le benzène. La technique est décrite dans la deuxième partie, chapitre E.

Seules les concentrations ont dû être changées, celles utilisées en diffusion de lumière étant beaucoup trop faibles pour permettre une mesure assez précise ; les concentrations ont été comprises entre 10 et 100 g/ℓ.

Nous avons également mesuré dn/dc dans d'autres solvants afin de vérifier la loi de GLADSTONE et DALE.

Les résultats, pour un échantillon de masse molaire moyenne de l'ordre de 10^5, sont groupés dans le tableau II-1.

L'incrément d'indice est exprimé en cm3/g.

Nous avons porté dn/dc en fonction n dans la figure II-1.

a) Vérification de la loi de GLADSTONE et DALE. Détermination de n et de d.

La loi empirique de GLADSTONE et DALE est connue sous la forme :

$$\frac{dn}{dc} = K_2 - \frac{\rho_1}{\rho_2}.K_1$$

avec :
$$K_2 = \frac{n_2 - 1}{\rho_2}$$

et :
$$K_1 = \frac{n_1 - 1}{\rho_1}$$

Dans cette forme, ρ représente la masse volumique, n l'indice de réfraction et K une constante indépendante de la température.

Les indices 1 et 2 correspondent respectivement au solvant et au soluté.

On peut donc écrire plus simplement :

$$\frac{dn}{dc} = \frac{n_2 - n_1}{\rho_2} = -\frac{n_1}{\rho_2} + \frac{1}{\rho_2}.n_2$$

Si l'on porte sur un graphe, l'incrément d'indice en fonction de l'indice du solvant, on devrait obtenir une droite dont la pente serait l'opposé de l'inverse de la masse volumique du poly bis (indényl - 1), et devant couper l'axe des abscisses pour $n_2 = n_1$, ce qui donne une détermination de l'indice de ce polymère.

Sur la figure II-1, nous voyons effectivement que le poly bis (indényl - 1) suit assez bien la loi de GLADSTONE et DALE. On en tire les évaluations suivantes :

$$n = 1,66 \quad \text{et} \quad d = 1,11$$

Nous avons essayé de confirmer ces valeurs par d'autres méthodes.

Le poly bis (indényl - 1) se dégradant thermiquement au cours de la fusion, même sous atmosphère inerte, il a été impossible d'en former un prisme par moulage.

Nous avons réalisé une solution à 100 g/ℓ de ce polymère dans le toluène, et obtenu un film transparent légèrement jaunâtre par évaporation lente et poussée.

L'indice a été mesuré au réfractomètre OPL et la densité a été mesurée au picnomètre.

Nous avons trouvé :

$$n = 1,65 \quad \text{et} \quad d = 1,05$$

Nous avons également tenté d'obtenir une valeur approchée de l'indice en reportant sur un graphique les indices de solutions à concentrations croissantes du polymère en fonction des pourcentages en masse de polymère.

Ces mesures ont été faites avec le toluène et le chloroforme comme solvants et sont reportées sur la figure : II-2. On voit sur celui-ci que les courbes obtenues sont des droites. Nous les avons extrapolées à 100 % (polymère pur) et nous avons obtenu les valeurs suivantes :

Solvant	Indice extrapolé	Moyenne
Toluène	1,63	1,67 ± 0,05
Chloroforme	1,72	

Nous constatons que la première valeur trouvée est encadrée de très près par les deux autres et nous l'adopterons :

Indice du poly bis (indényl - 1) = 1,66

A titre de comparaison, nous avons vérifié la loi de GLADSTONE et DALE dans le cas du polystyrène, d'après les valeurs publiées.

Nous obtenons ici encore une droite donnant par intersection n = 1,60 et par la pente d = 1,03, valeurs proches de celles trouvées dans la littérature : n = 1,59 - 1,60 et d = 1,06.

b) Recherche de couples solvant-non solvant isoréfringents

Afin d'étudier par diffusion de la lumière le comportement du poly bis (indényl - 1) lorsque le solvant s'appauvrit, il est apparu préférable de rechercher des couples tels que l'indice de la solution ainsi que l'incrément d'indice du polymère soient indépendants des proportions solvant-non solvant.

Ces conditions sont pratiquement réalisées lorsque solvant et non solvant sont isoréfringents.

Nous avons retenu les couples suivants :

Solvant	Non Solvant	Indice commun
Bromure d'éthylène	Alcool benzylique	1,537
Tétrachlorure de carbone	Cyclohexanol	1,466
Dioxane	Heptanol	1,423
m - fluorure de toluène	Cyclohexanol	1,465
Dioxane	Cyclohexane	1,424

II-B. INFLUENCE DE LA MASSE MOLAIRE

De nombreuses mesures dans le benzène et le toluène montrent que l'incrément d'indice ne présente pas de variation significative lorsque la masse molaire du poly bis (indényl - 1) passe de 50 000 à 10 000 000.

Il faut cependant citer l'exception de la série FA.

Référence	FA8	FA7	FA6	FA5	FA4	FA3
$\{\eta\}$ 100 cm3/g	0,066	0,085	0,098	0,140	0,170	0,270
$(dn/dc)_{Toluène}$ cm3/g	0,084	0,116	0,118	0,133	0,148	0,150

On voit sur la figure II-3 correspondante une diminution de l'incrément d'indice quand la viscosité intrinsèque devient inférieure à 0,1 100 cm3 g^{-1}.

Dans le cas d'un échantillon de caoutchouc GRS, RIVEST et RINFRET (40) ont obtenu au contraire une diminution de dn/dc lorsque Mp augmente.

DEBYE et CASHIN (41) retrouvent ce résultat dans le cas du polystyrène dans des solvants dont l'indice de réfraction est proche de celui du polymère.

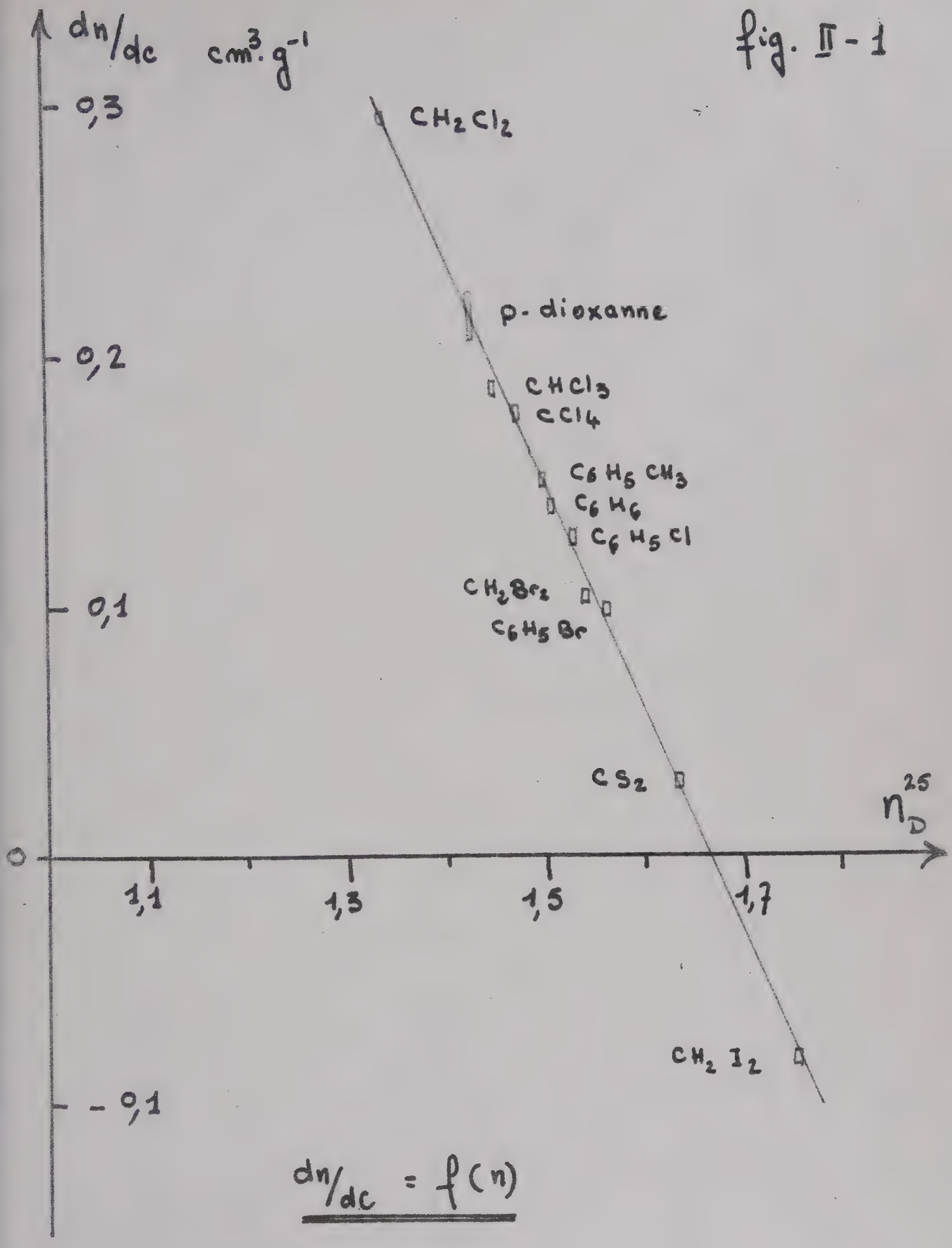
TREMBLAY et RINFRET (42) attribuent cette erreur à une faible proportion de polymère différant de l'ensemble par la composition, et donc aussi par l'indice.

Compte tenu de l'origine de FA (mélange de deux échantillons), nous ne citerons pas les résultats relatifs à son fractionnement.

Tableau II - 1

Solvant	Indice	dn/dc cm^3/g
Chlorure de méthylène	1,335	0,298
P-dioxane	1,422	0,22
Chloro forme	1,443	0,189
Tétra chlorure de carbone	1,466	0,180
Toluène	1,496	0,150
Benzène	1,501	0,142
Chloro benzène	1,525	0,130
bromure de méthylène	1,542	0,105
bromobenzène	1,560	0,099
sulfure de carbone	1,629	0,030
iodure de méthylène	1,756	- 0,084

fig. II - 1



$dn/dc = f(n)$

fig. II - 2

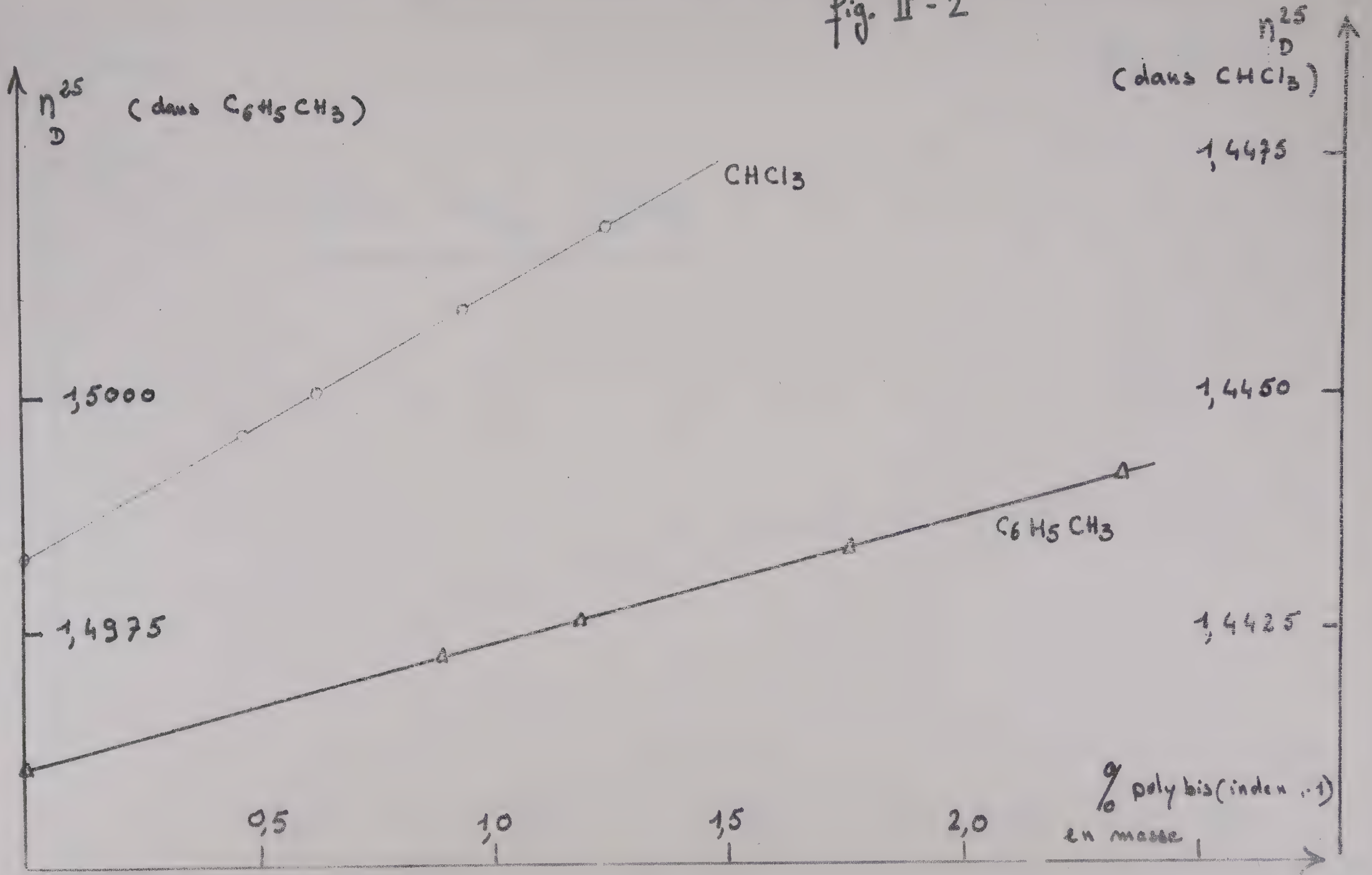
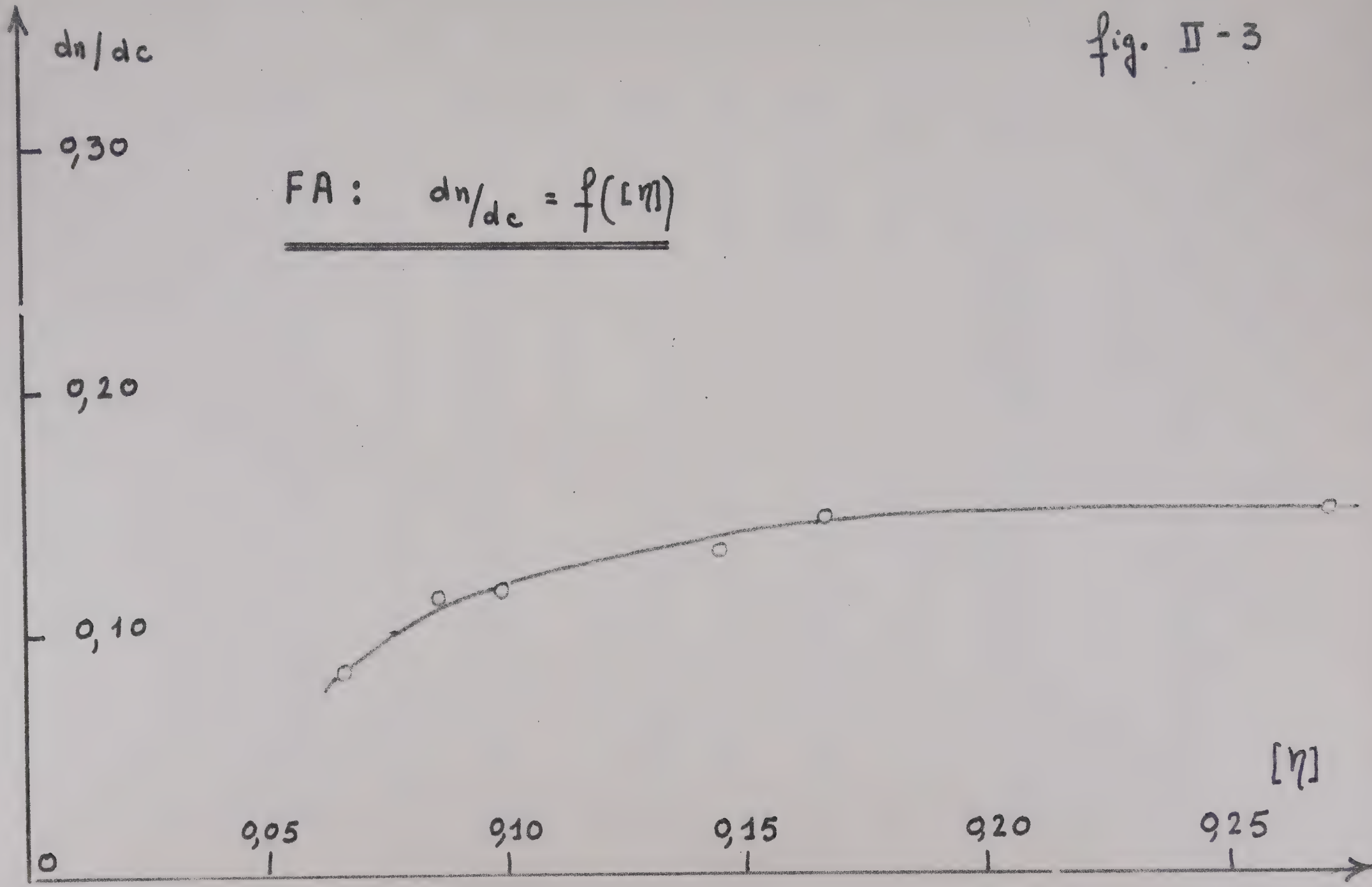

n_D^{25} (dans $C_6H_5CH_3$)
n_D^{25} (dans $CHCl_3$)
1,5000
1,4975
1,4475
1,4450
1,4425
$CHCl_3$
$C_6H_5CH_3$
0,5
1,0
1,5
2,0
% poly bis(indan-1) en masse

fig. II - 3

FA : $dn/dc = f([\eta])$



III. ETUDE PAR OSMOMETRIE

Cette étude s'est avérée difficile, particulièrement dans le cas des échantillons non fractionnés. Ceux-ci contiennent en effet des macromolécules ayant de faibles masses molaires qui diffusent à travers la membrane ; la mesure de la pression osmotique est alors impossible.

Pour la même raison, les échantillons fractionnés obtenus en fin de fractionnement donnent des résultats incertains.

Par ailleurs, la pression osmotique étant inversement proportionnelle à Mn, la précision des mesures décroît quand la masse molaire croît, ce qui limite à moins de 10^6 les Mn mesurables.

Nous ne donnerons donc, dans le tableau III-1, que peu de résultats.

Ils ont tous été obtenus avec des solutions dans le toluène, l'appareil étant thermostaté à 37°C, les membranes utilisées étant en polyacétate de cellulose.

Les concentrations étaient de 1 à 10 g/l.

Le second coefficient du viriel, bien que positif pour les faibles masses molaires, est toujours petit et devient nul et même négatif pour les fractions ayant des masses molaires plus fortes.

Ceci tend à montrer que le toluène est un mauvais solvant du poly bis (indényl - 1).

La comparaison, pour les fractions FB, de $\overline{Mn}$ (tableau III-1) et de $\overline{Mp}$ (tableau I-4) montre que le rapport $\overline{Mp}/\overline{Mn}$ varie dans d'assez larges proportions. De l'ordre de 2 à 3, pour des masses molaires faibles ou moyennes, il peut dépasser 5 pour des masses molaires élevées.

Nous pouvons interpréter ce phénomène de deux façons différentes.

La première consiste à admettre que les échantillons fractionnés présentent une polydispersité relativement importante. Il faudrait pour cela que les échantillons non fractionnés aient une très grande polydispersité. Cette hypothèse est vraisemblable car comme nous l'avons dit, les mesures par osmométrie sont très difficiles dans le cas d'échantillons bruts de poly bis (indényl - 1) (ce qui n'est pas le cas, nous l'avons vérifié, du poly-indène par exemple) et conduisent à des valeurs de $\overline{Mn}$ toujours petites, alors que $\overline{Mp}$ peut être très grand ; il y a donc coexistence de macromolécules de tailles très différentes.

Prenons comme exemple, les échantillons FB et FC ayant servi aux deuxième et troisième fractionnements :

	$\overline{Mp} \times 10^{-3}$	$\overline{Mn} \times 10^{-3}$	$\overline{Mp}/\overline{Mn}$
F B	1 830	80	23
F C	1 570	70	22

L'autre hypothèse serait d'envisager que le poly bis (indényl - 1) forme des agrégats dans le benzène à 25°C, donnant ainsi des $\overline{Mp}$ élevées et que ces agrégats disparaissent au moins partiellement dans le toluène à 37°C.

Comme les agrégats de polymères ont généralement tendance à disparaître dans les trois cas suivants :

- Diminution de la concentration
- Augmentation de la polarité du solvant
- Augmentation de la température

nous étudierons l'influence de ces facteurs dans les chapitres suivants.

Relation entre $\{\eta\}$ et $\overline{Mn}$

Nous avons porté sur la figure III-1 les valeurs de $\log\{\eta\}$ en fonction des valeurs de $\log \overline{Mn}$ correspondantes (cf. tableaux I-4 et III-1).

Les points se placent au voisinage d'une droite.

On en tire la relation :

$$\{\eta\}_{100\ cm^3/g} = 1{,}62 \cdot 10^{-4}\ \overline{Mn}^{0{,}63}$$

Tableau III - 1

Référence échantillon	$\bar{M}n \times 10^{-3}$	A_2
F B 4	-	< 0
F B 5	545	< 0
F B 6	240	> 0
F B 7	88,5	0
F B 8	77,5	> 0
F B 9	31,9	> 0

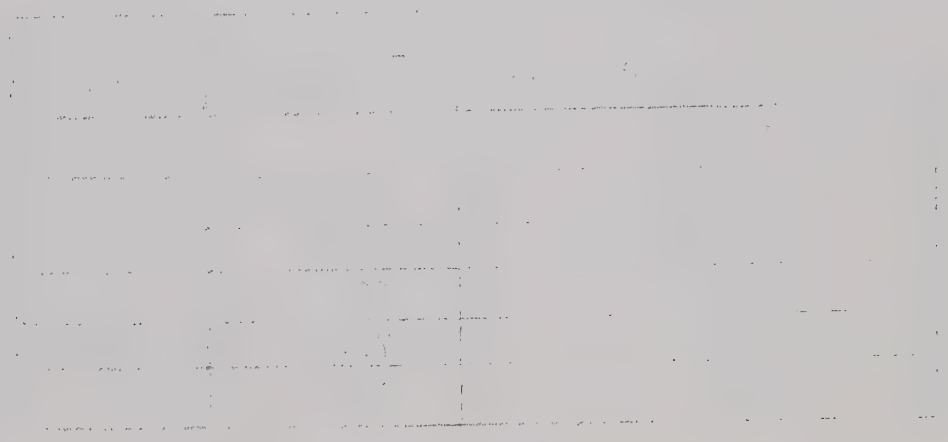
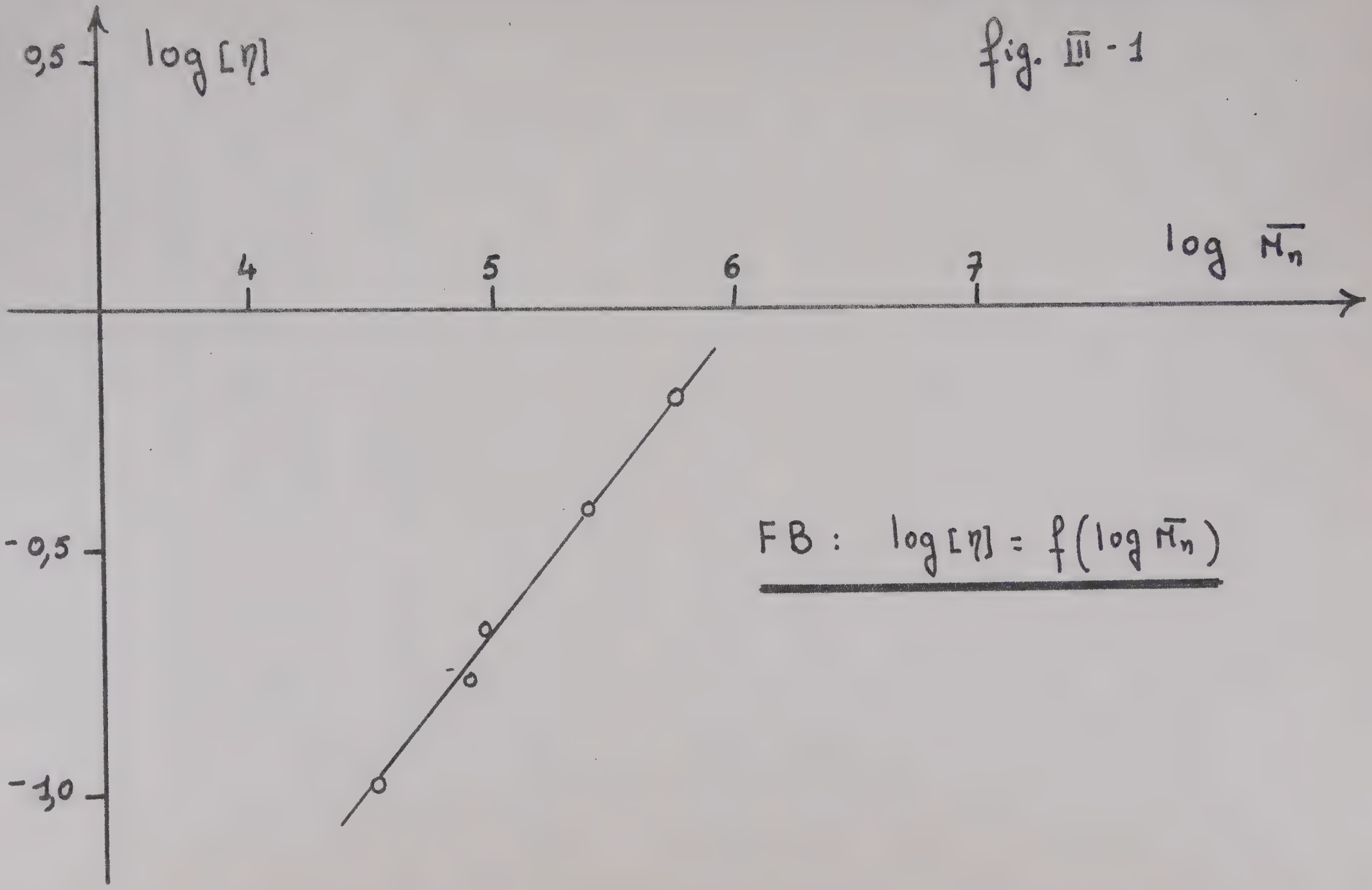


fig. III - 1



FB : $\log[\eta] = f(\log \overline{M_n})$

IV. ETUDE PAR DIFFUSION DE LA LUMIERE

IV-A. DANS LE BENZENE COMME SOLVANT

IV-A-1. Facteurs de CABANNES

Nous avons mesuré le facteur de dépolarisation ρ_u (cf. première partie, 26).

Dans tous les cas ρ_u reste compris entre $0,5\ 10^{-2}$ et $6,\ 10^{-2}$ et vaut environ $1,\ 10^{-2}$ dans la plupart des cas, que le polymère soit fractionné ou non.

Le facteur de CABANNES (cf. première partie 27) est par conséquent toujours inférieur à 1,13 et se trouve généralement de l'ordre de 1,02. Nous négligerons cette correction car elle reste sensiblement inférieure aux incertitudes des mesures.

IV-A-2. Dissymétrie intrinsèque et fonction P(θ)

Pour un grand nombre d'échantillons, nous avons mesuré la dissymétrie intrinsèque {z} (cf. première partie B-1), ainsi que la valeur de $P^{-1}(90)$ (cf. première partie A-2) en calculant le rapport $\dfrac{(\frac{c}{I})_{\substack{\theta=90\\c=0}}}{(\frac{c}{I})_{\substack{\theta=0\\c=0}}}$ où I représente l'intensité diffusée, en unité arbitraire.

Ces résultats sont résumés dans le tableau IV-1 et nous avons représenté $P^{-1}(90)$ en fonction de {z} sur la figure IV-1 en comparaison avec des résultats calculés pour des formes géométriques particulières.

Malgré une certaine dispersion des points correspondants, due à la difficulté d'extrapoler {z} dans certains cas, et à l'incertitude relative sur $P^{-1}(90)$ qui est le double de celle existant sur $(\frac{c}{I})_{\substack{\theta=0\\c=0}}$, on peut écarter avec certitude le modèle de la sphère pour le poly (indényl - 1), ainsi que celui du bâtonnet, dans une moindre mesure.

Le modèle le plus proche semble être celui de la pelote statistique.

On remarquera également que la plupart des points situés à gauche de la courbe moyenne correspondent à des échantillons non fractionnés, contrairement à ceux situés à droite, ce qui paraît normal puisque la polydispersité des premiers est supérieure à celle des seconds.

IV-A-3. Masse molaire, rayon de giration et second coefficient du viriel

Les masses molaires obtenues par diffusion de la lumière ont été déterminées généralement selon la méthode de ZIMM. Dans les cas où l'exploitation du diagramme était incertaine, les masses molaires étant trop faibles, nous avons utilisé la méthode des assymétriques.

Les rayons de giration ρ_z et les seconds coefficients du viriel A_2 ont été déterminés à partir des diagrammes de ZIMM chaque fois que cela était possible. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux I-3 et I-4 pour les échantillons fractionnés, I-1 et I-2 et IV-2 pour les autres.

a) Variation de ρ_z en fonction de $\overline{Mp}$

Nous avons reporté $\log \rho_z$ en fonction de $\log \overline{Mp}$ sur la figure IV-2.

Seules les valeurs relatives aux échantillons fractionnés ont été retenues car la moyenne en Z conduit à des valeurs trop élevées pour ρ dans le cas des échantillons bruts.

On peut voir sur la figure IV-2 que pour chaque fractionnement, les points se groupent de façon sensiblement linéaire, aux incertitudes près.

Nous avons rappelé que ZIMM et STOCKMAYER ont calculé, en fonction du taux de branchement, la relation liant ρ au degré de polymérisation N. Ils obtiennent ainsi un réseau de courbes théoriques (cf. fig 5 première partie).

Nous avons reproduit dans un encadré, figure IV-2, un réseau de trois courbes montrant les relations théoriques entre la distance moyenne L entre bouts de chaînes et la masse M, en échelles logarithmiques, dans le cas du polystyrène en solution à 22°C dans le butanone.

PS_1 correspond aux molécules linéaires, PS2 aux molécules ayant statistiquement un branchement tous les 3 000 motifs styrène et PS_3 à un mélange de molécules linéaires et annulaires.

Nos résultats expérimentaux font apparaître que les fractions FB et FC doivent présenter des taux de branchements assez voisins.

A titre de comparaison, nous avons porté sur la même figure les résultats analogues pour le polyindène en solution dans le benzène.

PI_1 est attribué à des fractions non branchées et PI_2 à des fractions branchées.

b) Variation de A_2 avec $\overline{Mp}$

Nous avons porté sur la figure IV-3, le second coefficient du viriel A_2, en fonction de la masse molaire $\overline{Mp}$, en échelles logarithmiques, dans le cas des échantillons fractionnés.

Pour des masses molaires inférieures à 250 000, tous les échantillons donnent des points approximativement alignés. Pour des masses molaires supérieures, les points expérimentaux se placent en dessous de la droite précédente.

Si l'on compare les courbes expérimentales de la figure IV-3 avec la figure 8 de la première partie représentant la variation théorique de log A_2 en fonction de log M, pour des polymères linéaires et branchés, il semble que l'on puisse conclure qu'aucun des fractionnements n'est constitué d'échantillons linéaires. Ici encore, les taux de branchements de FB et FC apparaissent comme peu différents.

Ces résultats renforcent et complètent ceux obtenus par l'étude des rayons de giration.

Nous avons également calculé le second coefficient du viriel pour plusieurs échantillons non fractionnés (cf. tableau IV-2). Nous avons placé les points correspondants sur la figure IV-4 de façon analogue à la figure IV-3.

Nous obtenons ici encore une variation linéaire en échelle logarithmique, la droite étant identique à la précédente qui se trouve ainsi confirmée.

Nous avons calculé que A_2 est divisé par 4 lorsque la masse molaire passe de 250 000 à 1 800 000.

Rappelons que dans le cas du polystyrène, OUTER, CARR et ZIMM (28) trouvent un rapport voisin de 3 pour la même variation de la masse molaire.

Nous pouvons remarquer aussi que les valeurs de A_2 sont faibles, particulièrement dans le cas des fortes masses molaires pour lesquelles nous pouvons dire que le benzène est un mauvais solvant puisque A_2 peut devenir nul et même négatif.

Nous avions déjà trouvé un résultat identique pour le toluène comme solvant lors de l'étude par osmométrie.

En particulier A_2 est négatif pour les échantillons FB4 et FB5 dans le benzène (diffusion de la lumière) et dans le toluène (osmométrie).

IV-A-4. Essai de dilution poussée

Nous avons mesuré la lumière diffusée par l'échantillon PRC dans un grand intervalle de concentrations afin de tenter de mettre en évidence l'existence ou l'absence d'agrégats.

PRC a une masse molaire égale à 4 10^5. Les concentrations vont de 10 10^{-5} g/cm3 à 2 000 10^{-5} g/cm3, ces limites étant imposées par les sensibilités maximum et minimum de notre photogoniodiffusimètre.

Nous donnons dans le tableau IV-3, la valeur de $\left(\frac{c}{I}\right)_{\theta \to 0}$ ainsi que la pente $(\Delta)_{\theta \to 0}$ à l'origine des courbes représentant la répartition angulaire, pour chacune des concentrations.

Nous avons tracé sur la figure IV-5, les courbes représentatives de $\left(\frac{c}{I}\right)_{\theta \to 0}$ et $(\Delta)_{\theta \to 0}$ en fonction de C. La première de ces courbes est linéaire pour les très faibles concentrations et présente une courbure vers le haut pour les fortes concentrations. Cette courbe, qui est liée aux coefficients du viriel, ne présente pas l'allure de la figure 10 de la première partie, interprétée selon les auteurs (34) par la formation d'agrégats en solution.

Elle confirme, au contraire, pour cet échantillon, une valeur positive de A_2, donc une affinité préférentielle des molécules du poly bis (indényl - 1) pour celles du solvant.

Par ailleurs, la courbure vers le haut pour les grandes concentrations semble indiquer que le troisième coefficient A_3 est également positif.

La deuxième courbe, soit $(\Delta)_{\theta \to 0} = f(c)$, présente une variation linéaire et très faible avec la concentration. Si l'on admet que $(\Delta)_{\theta \to 0}$ reste représentatif de la taille des molécules lorsque la concentration n'est pas nulle, on voit que cette taille reste sensiblement constante et ne présente en tout cas aucune variation brusque qui serait caractéristique de la formation ou de la disparition d'éventuels agrégats.

Il semble donc que l'on puisse conclure que le poly bis (indényl - 1) ne forme pas d'agrégats en solution dans le benzène à 25°C.

IV-B. DANS DES SOLVANTS AUTRES QUE LE BENZENE

IV-B-1. Appauvrissement progressif du solvant

a) Recherche d'agrégats

Nous avons mesuré $\overline{Mp}$, ρ_z et A_2 pour l'échantillon PRC dans des mélanges de bromure d'éthylène (solvant) et d'alcool benzylique (non solvant).

Ces deux liquides forment un des couples isoréfringents que nous avons indiqués dans le chapitre II. Leur indice commun valant 1,537, nous utilisons la figure II-1 pour déterminer l'incrément d'indice correspondant, soit $\frac{dn}{dc} = 1{,}10$ cm3/g.

Les résultats de ces mesures sont portés dans le tableau IV-4 ainsi que les valeurs correspondantes dans le benzène.

Nous trouvons que A_2 est divisé par 5 environ quand la proportion d'alcool benzylique passe de 0 à 68 %, ce qui montre bien l'appauvrissement progressif du milieu solvant.

Si le poly bis (indényl - 1) avait tendance à former des agrégats, celle-ci devrait s'affirmer d'autant plus que le solvant s'appauvrit. On devrait alors obtenir une augmentation de $\overline{Mp}$ et de ρ_z

Or nous constatons que la masse molaire mesurée reste constante à 5 % près, ce qui reste dans les limites de la précision des mesures, et ne diffère pas de la valeur trouvée dans le benzène.

Quant à ρ_z , nous constatons une nette diminution puisque le rayon de giration est divisé par un facteur de 1,6 environ.

Nous devons donc conclure ici encore que le poly bis (indényl - 1) ne semble pas former d'agrégats en solution.

b) Relation entre ρ_z et A_2

OUTER, CARR et ZIMM (28) ont étudié la variation de L en fonction de A_2 pour un échantillon de polystyrène. Ils ont obtenu une relation linéaire indépendante de la nature et de la température du solvant pour des valeurs de A2 comprises entre $-0{,}5\ 10^{-4}$ et $+ 4.\ 10^{-4}$.

Ils rappellent que l'extension d'une macromolécule en solution dépend de deux facteurs.

Le premier, qu'ils nomment "effet de squelette", est lié à la rotation autour des liaisons, plus ou moins libre selon la nature et la taille des groupements voisins.

Le second, appelé par les auteurs "effet osmotique", est lié aux forces de Van der Waals s'exerçant entre les segments de la chaîne. Ce type d'action existant également entre les segments de la chaîne et les molécules du solvant, l'effet résultant dépend fortement de ce dernier.

En rappelant les travaux de MC MILLAN et MAYER (43), OUTER et ses collaborateurs concluent que la macromolécule est respectivement déployée ou resserrée selon que A_2 est grand ou petit.

En particulier lorsque $A_2 = 0$, les segments subissent en moyenne autant d'attractions que de répulsions, et la molécule doit prendre une extension caractéristique de la rigidité de la chaîne.

Nous avons porté ρ_z en fonction de A_2 sur la figure IV-6, d'après nos valeurs du tableau IV-4.

Nous obtenons également une droite qui, par extrapolation à $A_2 = 0$, nous permet d'atteindre la taille spécifique des molécules de l'échantillon PRC.

Nous voyons également que le point correspondant aux valeurs mesurées dans le benzène se place sur la même droite.

Il serait intéressant de vérifier s'il en est bien de même pour d'autres solvants, ou couples solvant-non solvant, et à des températures plus élevées.

La détermination, par cette méthode, de la taille spécifique de nombreux échantillons fractionnés pourrait par ailleurs contribuer à préciser leurs degrés de branchements ainsi que leur influence sur la rigidité des macromolécules.

IV-B-2. Utilisation d'un bon solvant

LOUCHEUX, WEILL et BENOIT (44) ont généralisé le calcul de l'intensité diffusée en fonction de la direction θ d'observation aux solutions de macromolécules dans un bon solvant.

Ces auteurs partent de l'hypothèse que le carré moyen ℓ^2 de la distance entre deux chaînons i et i + p est donné dans ce cas par la formule :

$$\ell^2 = b^2 p^{\mu}$$

où b et μ sont deux paramètres dépendant du couple soluté-solvant.

Dans un solvant Θ , $\mu = 1$.

Quand la chaîne tend vers la configuration d'un bâtonnet rigide, μ tend vers 2.

Les auteurs étudient le comportement asymptotique de la fonction $P^{-1}(\theta)$, pour les grandes valeurs de θ . Ils obtiennent, pour un milieu monodispersé, la relation :

$$P^{-1}(\theta) = N\left(\frac{h^2 b^2}{6}\right)^{\varepsilon} \frac{1}{2\varepsilon\Gamma(\varepsilon)} + \frac{1}{2\varepsilon} \frac{\Gamma(2\varepsilon)}{\{\Gamma(\varepsilon)\}^2}$$

où N est le degré de polymérisation, $h = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$, $\varepsilon = \frac{1}{\mu}$ et Γ représente la fonction gamma.

Dans le cas d'un système polydispersé, la relation devient :

$$P^{-1}(\theta) = Np\left(\frac{h^2 b^2}{6}\right)^{\varepsilon} \frac{1}{2\varepsilon\Gamma(\varepsilon)} + \frac{Np}{Nn} \frac{1}{2\varepsilon} \frac{\Gamma(2\varepsilon)}{\{\Gamma(\varepsilon)\}^2}$$

où Np et Nn sont respectivement les degrés de polymérisation moyens en masse et en nombre.

Les auteurs relient μ au coefficient α de la relation de MARK-HOUWINK.

Pour cela, ils admettent que l'écart quadratique moyen est lié à la masse molaire par la relation :

$$\overline{L^2} = C^{te} \times M^{\mu}$$

soit, compte tenu de la formule de FLORY (première partie, 68) :

$$\{\eta\} = K M^{\frac{3}{2}\mu - 1}$$

et en comparant avec la relation de MARK-HOUWINK :

$$\mu = \frac{2(\alpha + 1)}{3}$$

La représentation graphique de log $P(\theta)$, ou de log I, ce qui revient au même (I : intensité diffusée), en fonction de log $(\sin^2 \frac{\theta}{2})$ permet la détermination expérimentale de ε , donc de α .

Les points se groupent sur une courbe ayant une partie linéaire de pente égale à ε , pour les grandes valeurs de θ .

Le rapport $\frac{\overline{Mp}}{Mn}$ peut être calculé en représentant $P^{-1}(\theta)$ en fonction de $(\sin^2 \frac{\theta}{2})^{\varepsilon}$, la courbe obtenue admettant une asymptote.

L'étude des viscosités intrinsèques du poly bis (indényl - 1) dans de nombreux solvants nous a conduits à retenir le sulfure de carbone comme meilleur solvant.

Nous nous sommes heurtés à de sérieuses difficultés techniques, pour le dépoussiérage des solutions, dues à la volatilité de ce solvant.

Les courbes représentant log I en fonction de log $(\sin^2 \frac{\theta}{2})$ admettent une partie linéaire pour les angles supérieurs à 100° , pour chacune des concentrations mesurées. Mais l'extrapolation à concentration nulle des pentes ainsi obtenues est impossible, les concentrations après centrifugation étant trop incertaines.

Il conviendrait de reprendre cette étude soit avec un solvant moins volatile, le bromure benzène paraissant convenir, soit en mesurant les concentrations par extraits secs après dépoussiérage.

Tableau IV - 1

Référence échantillon	{z}	P^{-1}_{90}
F B 4	3,64	5,86
F B 5	2,00	2,31
F B 6	1,35	1,49
F B 8	1,26	1,29
F B 9	1,13	1,27
F C 3	2,63	4,4
F C 4	1,64	1,76
F C 5	1,68	1,70
F C 6	1,98	2,03
F C 7	1,74	1,62
F C 8	1,17	1,17
F C 9	1,13	1,14
F C 10	1,03	1,05
F C 11	1,08	1,23
F C α1	1,04	1,09
F C α2	1,03	1,08
N F E 2	1,05	1,04
N F E 3	1,01	1,01

Référence échantillon	{z}	P^{-1}_{90}
N F E 4	1,01	1,02
N F E 5	1,25	1,27
N F B 2	1,26	1,37
N F B 3	1,20	1,25
N F B 4	3,3	6,35
N F B 5	2,1	2,67
N F B 6	1,68	1,84
N F D 3	1,1	1,13
N F D 4	1,0	1,0
N F D 5	1,0	1,0
N F D 6	1,49	1,57
N F D 7	2,34	2,70
N F D 8	1,38	1,63
N F C 1	1,0	1,0
N F C 2	1,0	1,0
N F C 3	1,0	1,0
N F C 4	1,15	1,15
N F C 5	2,2	3,5

Tableau IV - 2

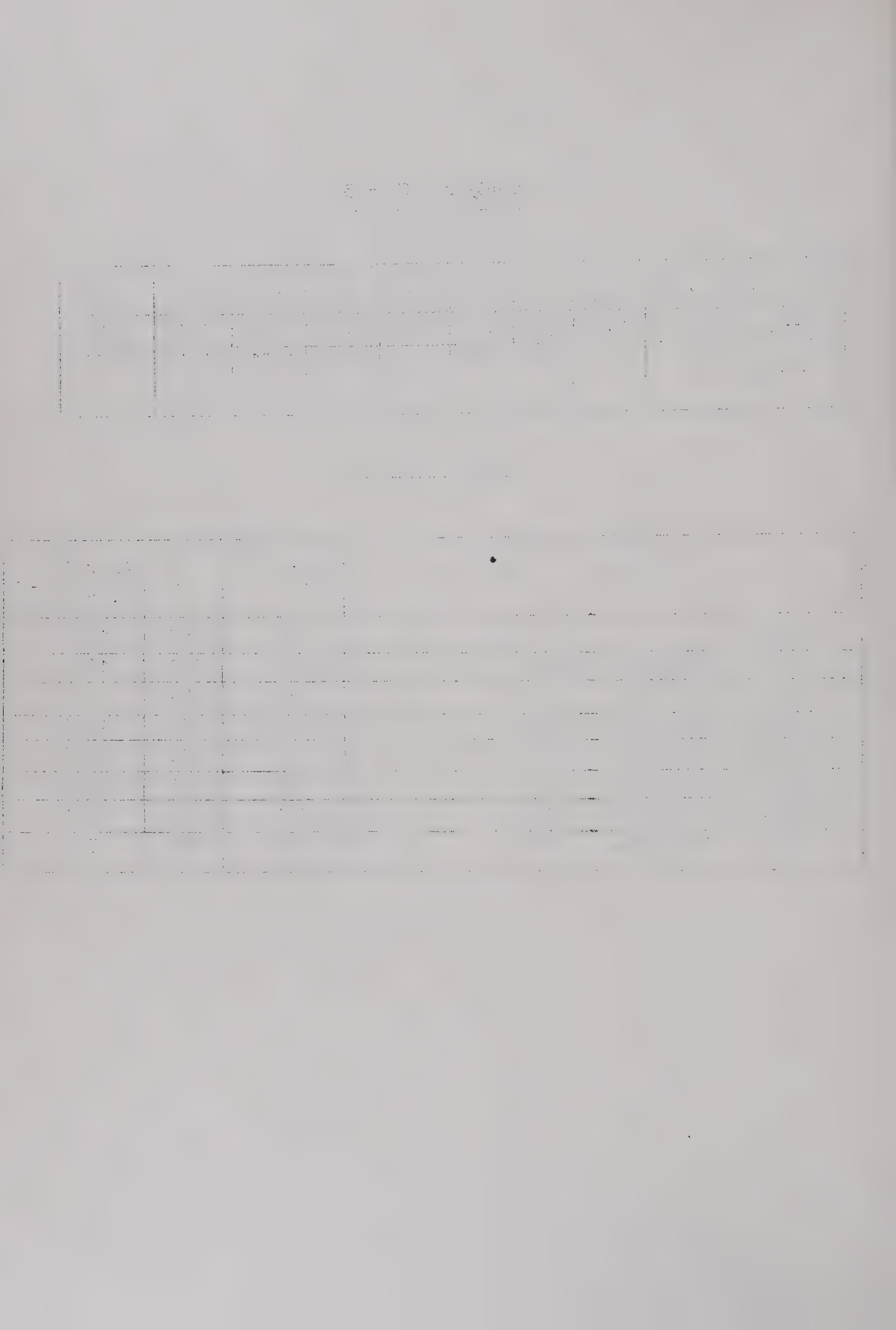
Echantillon	$A_2 \times 10^5$ mole.cm^3.g^{-2}
N F E 3	114
N F E 3	34,8
N F E 4	27,4
N F E 5	13,1
N F D 2	51
N F D 3	30,6
N F D 4	24
N F D 6	6,67
N F D 7	2,71
N F D 8	13,4
N F C 1	30,8
N F C 2	18,4
N F C 3	21,4
N F C 4	16,9
N F C 5	6,1
N F C 6	2,54
N F B 2	77
N F B 6	5,4

Tableau IV - 3

$c \times 10^5$ g/cm^3	10,8	25	50	100	200	400	1000	2000
$\left(\frac{c}{I}\right)_{\theta \to 0} \times 10^6$	1,71	1,72	1,81	1,88	2,12	2,39	3,33	5,65
$(\Delta)_{\theta \to 0} \times 10$	-	0,88	0,82	0,91	0,80	1,01	1,18	1,32

Tableau IV - 4

Solvant (25°C)	$M_p \cdot 10^{-3}$	ρ_z A°	$A_2 \times 10^5$ m. cm^3 g^{-2}
Benzène	400	367	13,8
Bromure d'éthylène 100 %	397	383	16
Bromure d'éthylène 95 %	410	374	-
Bromure d'éthylène 90 %	408	358	14,3
Bromure d'éthylène 80 %	380	333	9,6
Bromure d'éthylène 60 %	376	283	7,1
Bromure d'éthylène 40 %	391	272	5,1
Bromure d'éthylène 32 %	370	238	3,1



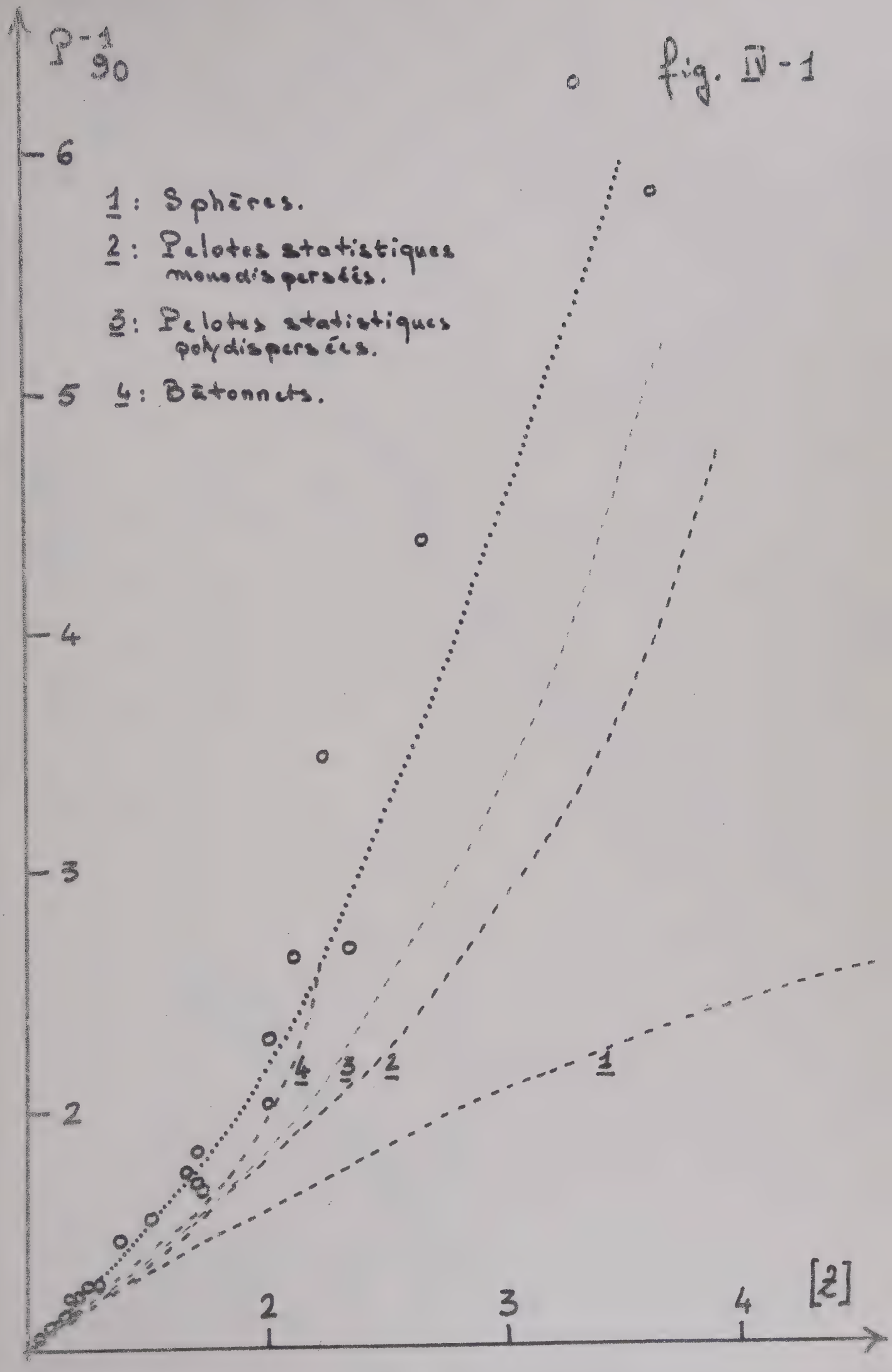
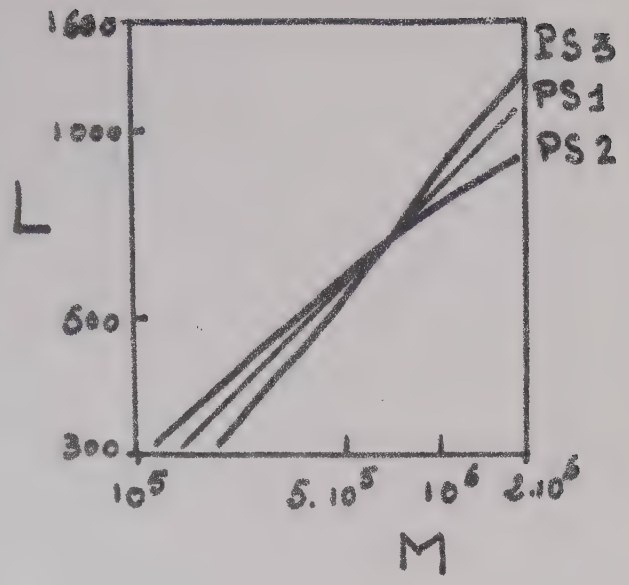

P-1 90
fig. IV-1
6
5
4
3
2
1 : Sphères.
2 : Pelotes statistiques monodispersées.
3 : Pelotes statistiques polydispersées.
4 : Bâtonnets.
4
3
2
1
2
3
4
[z]

Fig. IV-2


1600
1000
600
300
L
PS 3
PS 1
PS 2
10^5
5.10^5
10^6
2.10^6
M

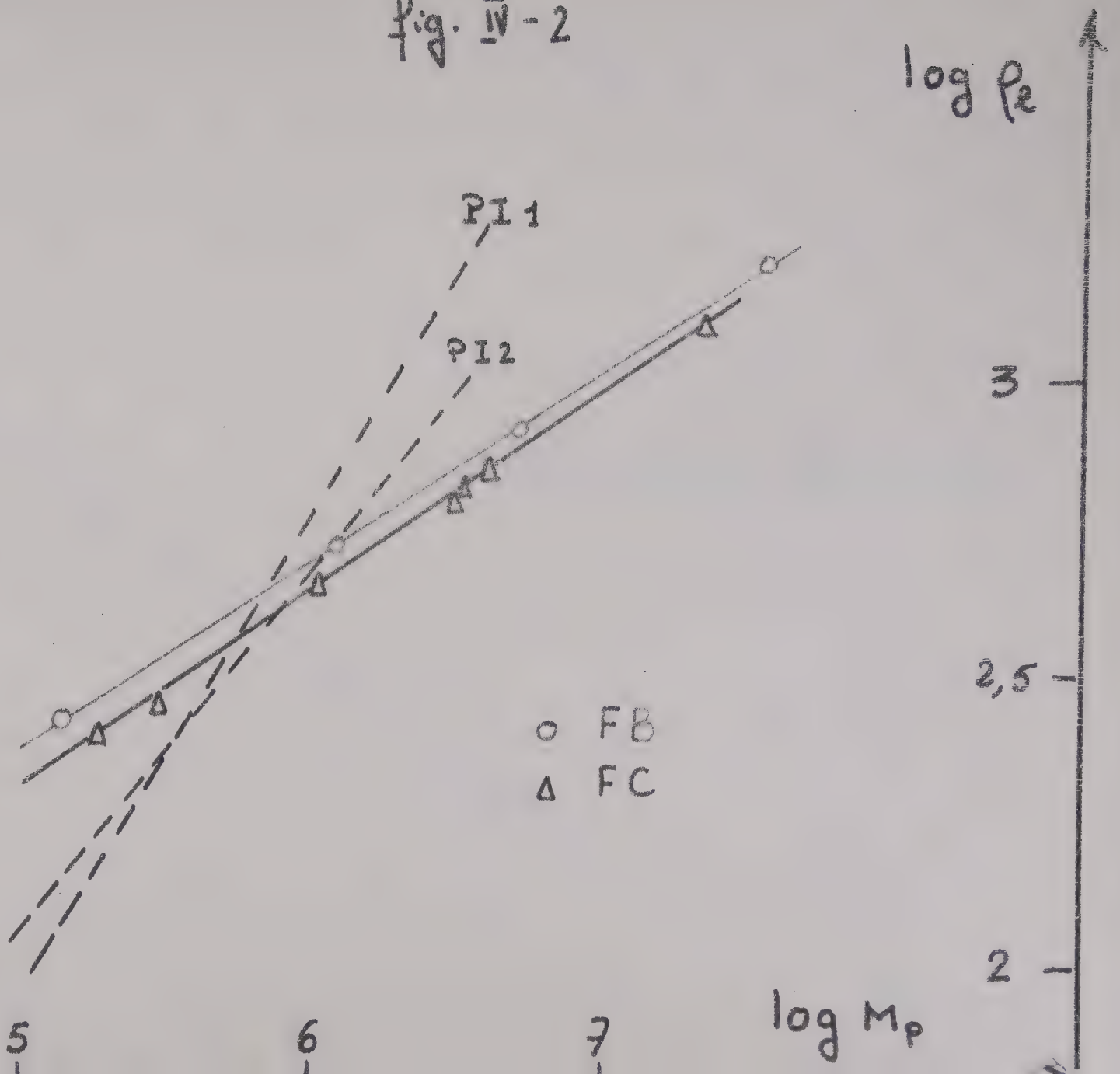

log Pe
PI 1
PI 2
3
2,5
2
o FB
Δ FC
4
5
6
7
log Mp

fig. IV-3

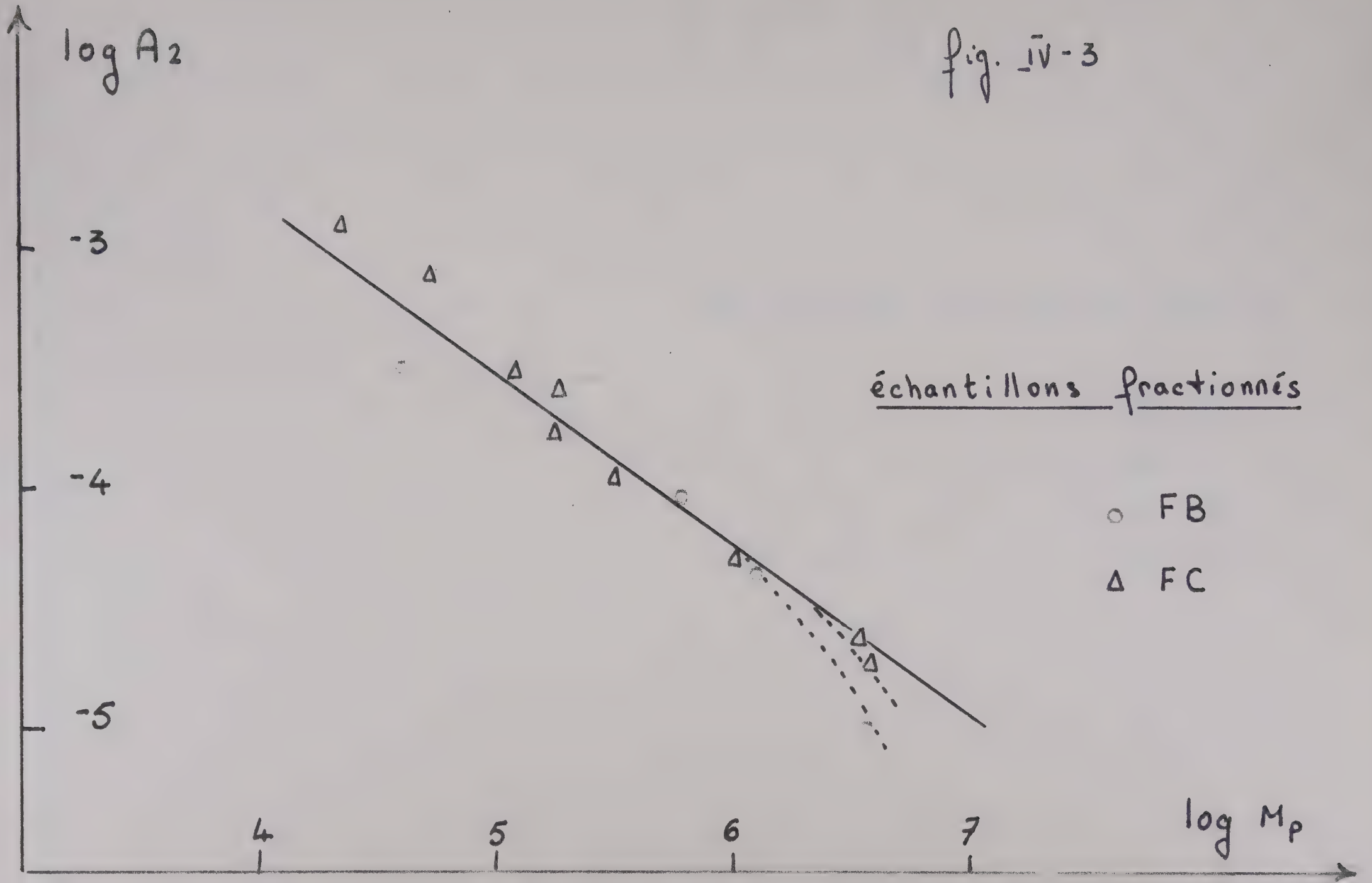


fig. IV-4

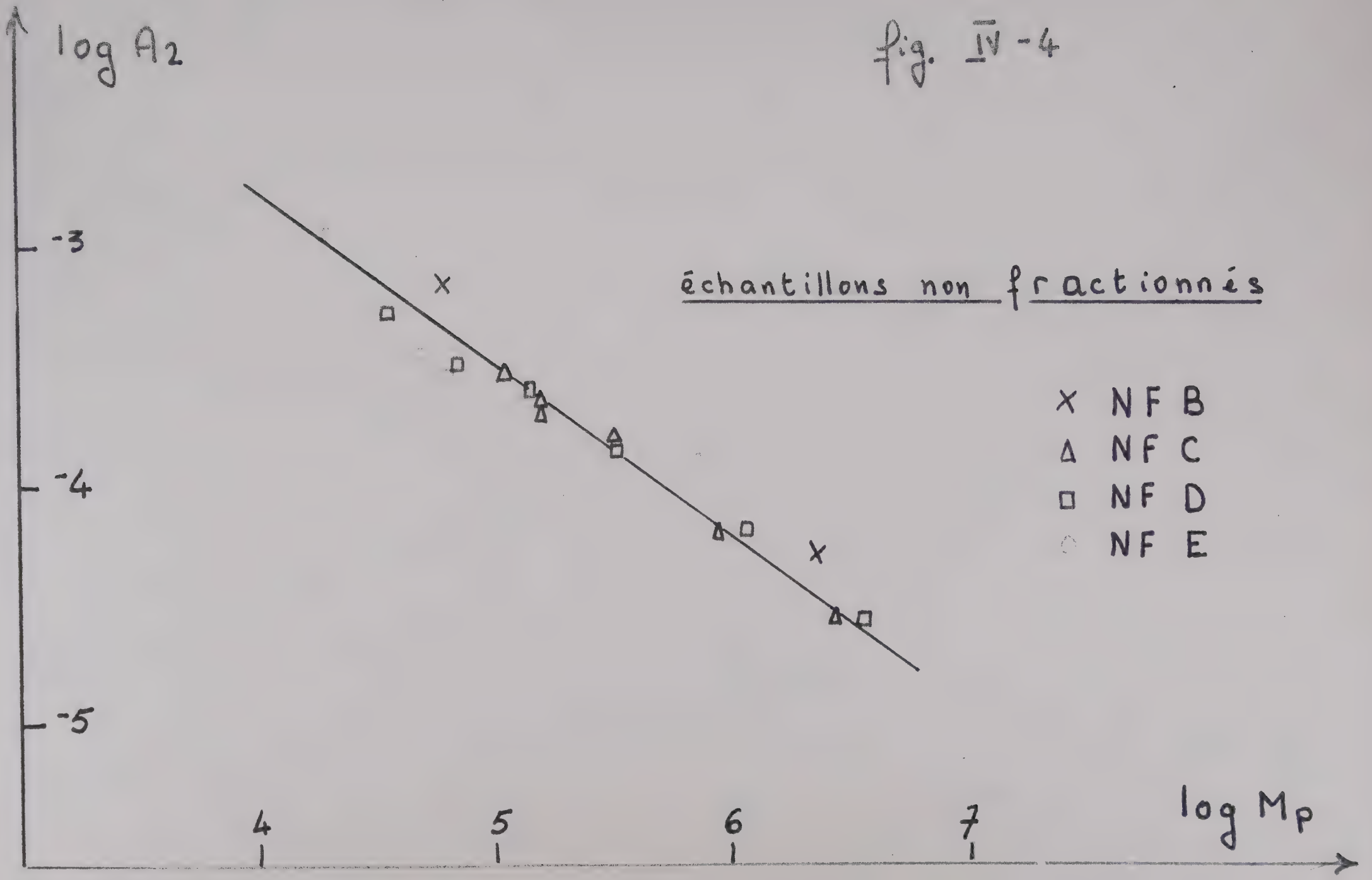

log A2
-3
-4
-5
4
5
6
7
log Mp
échantillons non fractionnés
X NF B
Δ NF C
□ NF D
○ NF E

fig. IV - 5

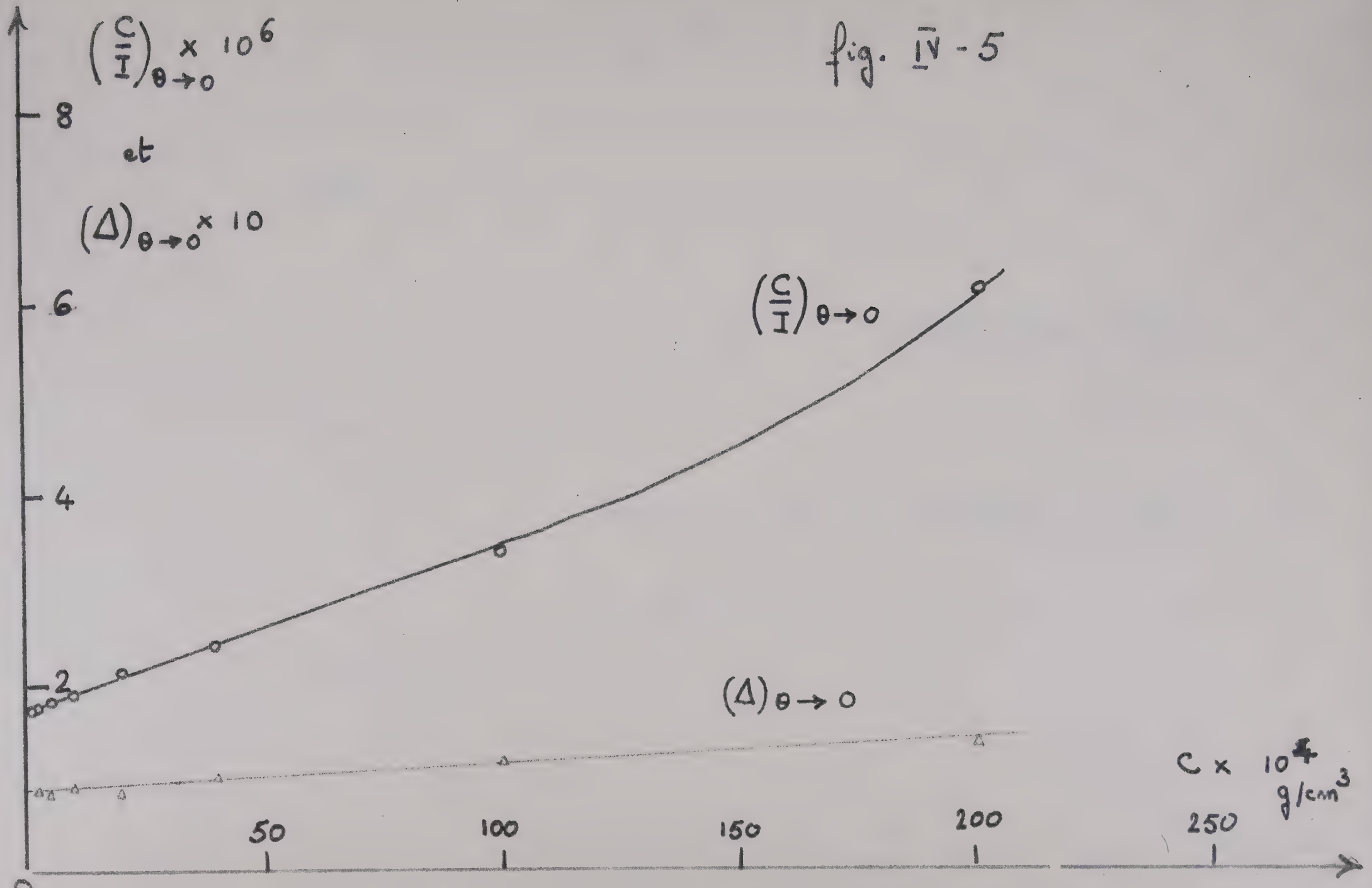
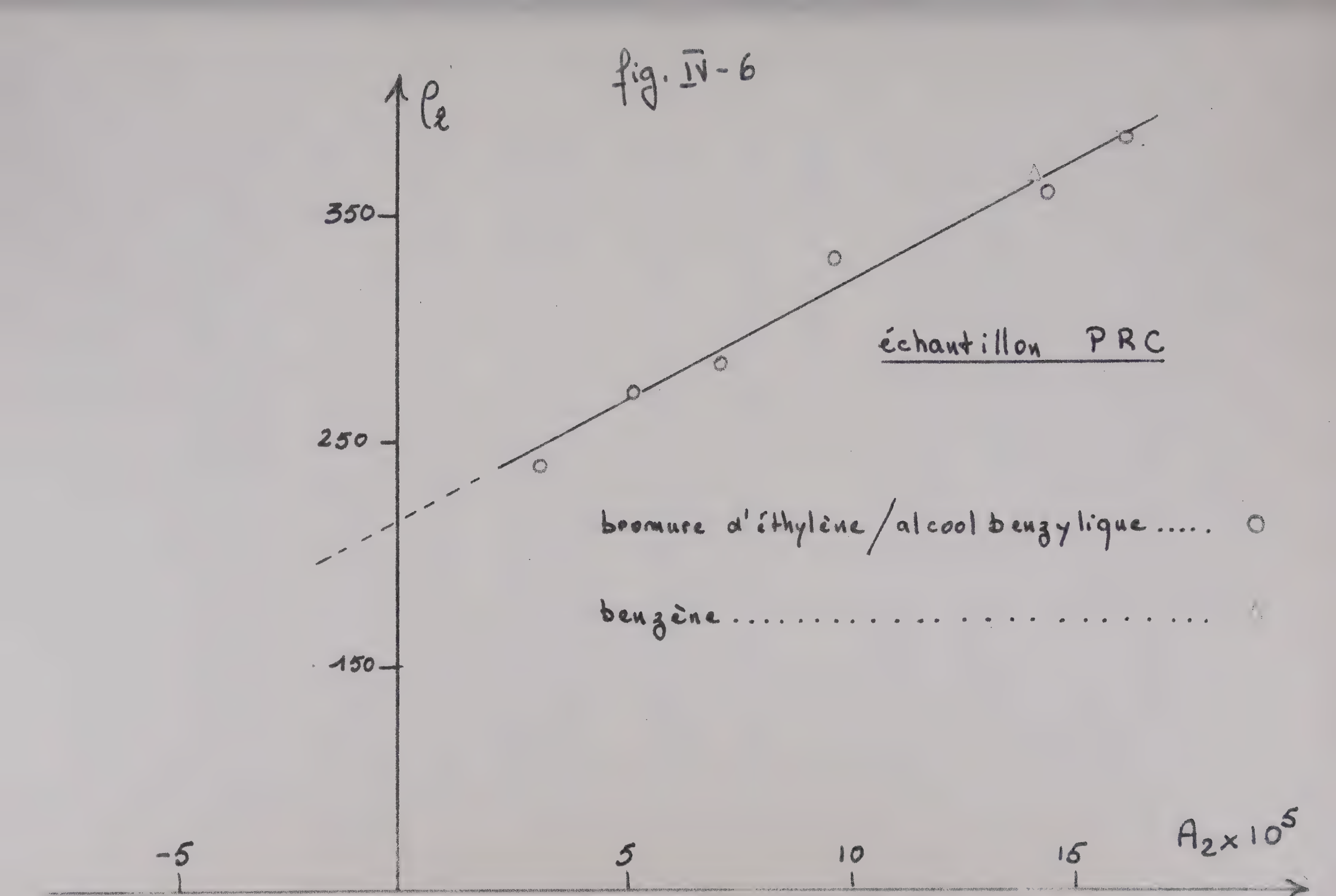

$\left(\frac{C}{I}\right)_{\theta \to 0} \times 10^6$
et
$(\Delta)_{\theta \to 0} \times 10$
8
6
4
2
0
$\left(\frac{C}{I}\right)_{\theta \to 0}$
$(\Delta)_{\theta \to 0}$
50
100
150
200
250
$C \times 10^4$ g/cm^3

fig. IV-6


P_2
350
250
150
échantillon PRC
bromure d'éthylène / alcool benzylique .....
benzène .....
-5
5
10
15
$A_2 \times 10^5$

V. ETUDE VISCOSIMETRIQUE

V-A. DANS LE BENZENE COMME SOLVANT

V-A-1. Variation de $\{\eta\}$ en fonction de Mp

Les valeurs de $\{\eta\}$ et de $\overline{Mp}$ ont déjà été données dans les tableaux I-1 à I-5.

a) Polymères non fractionnés

Nous avons porté sur le graphe de la figure V-1 les valeurs de log $\{\eta\}$ en fonction de log Mp pour les échantillons non fractionnés.

Rappelons que ces échantillons sont groupés en différentes séries à l'intérieur desquelles seule la durée de polymérisation est variable, les concentrations en monomère et en amorceur restant constantes.

Nous constatons sur la figure V-1 que pour chaque série log $\{\eta\}$ croît linéairement en fonction de log Mp, à l'exception des échantillons NFC5, NFC6 et NFB5 qui correspondent à des polymérisations ayant donné de forts pourcentages de polymère insoluble, et qui apparaissent comme sensiblement plus branchés que les autres échantillons de leurs séries respectives.

Nous n'obtenons pas une droite unique, valable pour toutes les séries, mais un faisceau de droites comparable à celui de la figure 7 de la première partie.

Ce fait donne à penser que le taux de branchements varie peu à l'intérieur d'une même série, mais dépend fortement des conditions initiales de polymérisation.

Ces conditions initiales dépendent de plusieurs facteurs dont les plus importants sont les concentrations en monomère et en amorceur, la température, la nature du solvant, la présence d'impuretés et aussi semble-t-il, le mode d'introduction de l'amorceur.

Ce dernier facteur apparaît si l'on compare les séries NFB et NFE. Dans les deux cas, les concentrations en amorceur et en monomère étaient identiques, mais l'amorceur a été introduit pour NFE, contrairement à toutes les autres séries, sous forme diluée dans 10 cm3 de CH_2Cl_2.

Les échantillons de la série NFE apparaissent moins branchés que ceux de la série NFB.

Il est par ailleurs nécessaire d'utiliser un amorceur fraîchement préparé. Ceci ressort clairement de l'étude de la série NFD dont les échantillons se répartissent sur deux droites.

La première correspond à NFD2, 3 et 4, polymérisés avec un amorceur assez ancien.

La seconde correspond à NFD5, 6, 7 et 8, polymérisés avec un amorceur fraîchement préparé. Dans ce dernier cas, le taux de branchement est nettement plus important.

En considérant l'ensemble des séries, nous trouvons les relations suivantes :

- Echantillons les moins branchés $\frac{\{\eta\}}{100\ cm3/g} = 15.\ 10^{-4}\ \overline{Mp}^{0,42}$
- Echantillons les plus branchés $\frac{\{\eta\}}{100\ cm3/g} = 14.\ 10^{-4}\ \overline{Mp}^{0,38}$

b) Polymères fractionnés

Sur la figure V-2, on voit que, pour les fractions FB, les points représentant log $\{\eta\}$ en fonction de log Mp se placent sur une droite qui conduit à la relation :

$$\frac{\{\eta\}}{100\ cm3/g} = 14,4\ 10^{-4}\ \overline{Mp}^{0,40}$$

Les valeurs des coefficients K et α de cette relation sont comprises entre celles déjà trouvées pour les échantillons non fractionnés.

Ceci confirme que les fractions FB ne sont pas linéaires, comme nous l'avions avancé dans le chapitre précédent.

Nous avions trouvé également (chapitre IV) un taux de branchement comparable pour les fractions FC. Ce résultat se retrouve encore puisque les points représentatifs de FC se placent, sur la figure V-2, sur la même droite que pour FB , tout au moins tant que les masses molaires restent inférieures à $7.\ 10^5$.

Pour les masses molaires supérieures à $7.\ 10^5$, les points s'écartent de la droite et, à masse molaire égale, les viscosités intrinsèques sont plus faibles, indiquant par conséquent un taux de branchement plus important pour ces dernières fractions.

Nous avons vu, dans le cas des échantillons non fractionnés, que lorsque la polymérisation conduit à un produit en grande partie insoluble, la partie soluble correspondante apparaît sensiblement plus branchée que les autres échantillons totalement solubles de la même série.

Nous pensons pouvoir attribuer la même origine à ces fractions de FC ayant des masses molaires et des taux de branchements élevés car FC représente la partie soluble d'un polymère insoluble à 75 %, contrairement à FB qui est totalement soluble.

V-A-2. Etude du rapport $\{\eta\}\ \overline{Mp} / (\rho_z^2)^{\frac{3}{2}}$

Nous avons rappelé que FLORY a établi que ce rapport était constant pour un polymère linéaire (cf. première partie 68).

Nous avons calculé ce rapport pour les échantillons fractionnés dans tous les cas possibles ; les résultats sont portés dans le tableau V-1.

On voit que ce rapport, sensiblement constant pour les fractions ayant de faibles masses molaires, ne l'est plus lorsque $\overline{Mp}$ devient grand.

Ceci montre que $(\rho_z^2)^{\frac{3}{2}}$ croît sensiblement moins vite que $\overline{Mp}$, et confirme une structure ramifiée et pelotonnée du poly bis (indényl - 1).

V-A-3. Etude du coefficient k' de l'équation de HUGGINS-KRAEMER

On peut généralement représenter la variation de la viscosité des solutions diluées d'un couple polymère-solvant en fonction de la concentration par la relation :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \{\eta\} + k'\{\eta\}^2 c$$

avec : η_{sp} : viscosité relative

$\{\eta\}$: viscosité intrinsèque

c : concentration en g/100 cm3

La constante k' est caractéristique des interactions solvant-soluté.

De nombreux auteurs ont cherché, tant sur le plan théorique que pratique, à relier la valeurde k' à l'importance des branchements ou des ramifications du polymère.

O. J. WALKER, J. R. et C. A. WINKLER (45) ont montré que le coefficient de HUGGINS-KRAEMER du polystyrène dans le toluène à 25°C conservait une valeur sensiblement constante, égale à 0,38, lorsque les viscosités intrinsèques des échantillons étudiés varient de 0,233 à 2,11.

Ils obtiennent par contre des valeurs croissantes de k' lorsqu'ils copolymérisent le styrène avec de faibles quantités (moins de 0,5 %) de divinylbenzène, qui a une structure comparable à celle du styrène mais possède deux liaisons éthyléniques.

Tous les copolymères sont préparés avec des quantités de D. V. B. juste inférieures à celles conduisant à un gel.

Les valeurs de k' de ces copolymères croissent de 0,59 à 0,84 quand $\{\eta\}$ croît de 0,59 à 1,56.

Les auteurs interprètent ces résultats en admettant que le polystyrène est essentiellement linéaire alors que ses copolymères avec le D. V. B. présentent des croisements importants.

Il faut noter cependant que A. J. GOLDBERG, W. P. HOMENSTEIN et H. MARK (46) ont trouvé que k' croissait de 0,42 à 63 pour des solutions de polystyrène dans la méthyl-éthyl cétone, lorsque la masse molaire augmente.

Cet effet serait dû à un pelotonnement progressif des macromolécules.

Ce fait est à rapprocher des valeurs de α de l'équation de MARK-HOUWINK pour le polystyrène trouvées par OUTER, CARR et ZIMM (28) :

$$\{\eta\} = 1,7 \cdot 10^{-4} \; M^{0,69} \quad \text{à 25°C dans le toluène}$$

et :

$$\{\eta\} = 3,9 \; 10^{-4} \; M^{0,58} \quad \text{à 25°C dans la méthyl-éthyl cétone}$$

La valeur de α plus faible dans la méthyl-éthyl cétone montre bien que c'est un moins bon solvant du polystyrène que le toluène.

Pour le poly bis (indényl - 1) en solution dans le benzène, nous avons calculé k' pour les échantillons fractionnés dont les viscosités intrinsèques sont supérieures à 0,2. Les résultats sont portés dans le tableau V-2.

Les valeurs trouvées sont élevées. Nous avons là encore confirmation du taux de branchement important des fractions FB et FC.

Nous pensons qu'une étude comparative du coefficient k' du poly bis(indényl-1) et de ses copolymères avec de faibles quantités de bis (indényl - 6) , contribuerait à différencier les branchements obtenus par transfert au polymère de ceux obtenus par croisements au niveau des doubles liaisons résiduelles lors de l'homopolymérisation du bis (indényl - 1).

V-A-4. Essai de dilution poussée

Nous avons mesuré les viscosités intrinsèques de PRC pour des concentrations comprises entre 2,0 g/100 cm3 et 0,01 g/100 cm3.

Toutes les dilutions suivent l'équation de HUGGINS-KRAEMER, c'est-à-dire que les points expérimentaux se placent sur une droite, excepté la plus concentrée, pour laquelle un terme en C^2 doit sans doute intervenir.

Ici non plus, nous ne mettons pas en évidence l'existence d'agrégats susceptibles de disparaître en milieu très dilué.

V-B. DANS DES SOLVANTS AUTRES QUE LE BENZENE

V-B-1. Appauvrissement progressif du solvant

Nous avons mesuré les viscosités intrinsèques de PRC dans un mélange à proportions variables de bromure d'éthylène et d'alcool benzylique (cf. IV-B-1.)

Les résultats sont portés dans le tableau V-3.

Rappelons que la viscosité intrinsèque de PRC dans le benzène est de 0,24 100 cm3/g.

On voit que, tant que le % de non-solvant reste inférieur à 40 %, le milieu solvant est meilleur que le benzène puisque $\{\eta\} > 0,24$, ce qui correspond à une forme plus déployée des macromolécules de poly bis (indényl - 1).

Puis $\{\eta\}$ diminue sensiblement et vaut 0,18 pour 68 % d'alcool benzylique dans le bromure d'éthylène.

Nous noterons que la solution est alors proche du point de précipitation.

Nous ne donnons pas les valeurs de k' car $\{\eta\}$ est trop faible pour que la précision soit suffisante.

Il serait intéressant de reprendre cette étude avec deux échantillons fractionnés de viscosités intrinsèques de l'ordre de 0,5 et 1,0 dans le benzène en mesurant $\{\eta\}$ et k' dans différents couples solvant-non solvant en fonction du % de non solvant.

Si les masses molaires de ces échantillons sont connues, la simple mesure de leurs viscosités intrinsèques permet de calculer le coefficient α de MARK-HOUWINK.

Il sera alors possible d'établir les variations de k' avec le % de non solvant d'une part et avec α d'autre part.

Rappelons que C. E. M. BAWN (55) trouve dans le cas du polystyrène que k' croît lorsque le solvant s'appauvrit et que k' est lié de façon linéaire à α . Mais, contrairement à ce que laisse prévoir la théorie, l'auteur n'obtient pas une valeur unique de k' au voisinage du point de précipitation ($\alpha = \frac{1}{2}$).

V-B-2. DANS DES SOLVANTS VARIES

Nous avons mesuré $\{\eta\}$ et k' dans différents solvants à 25°C, pour l'échantillon fractionné FB5. Les résultats sont portés dans le tableau V-4.

Nous retrouvons ici nos conclusions précédentes sur la faible affinité du poly bis (idényl - 1) pour le benzène et le toluène.

Les viscosités intrinsèques sensiblement plus fortes dans CS_2 et $CH Cl_3$ notamment, traduisent une forme plus déployée des macromolécules.

Par ailleurs, k' croît lorsque l'affinité avec le solvant augmente, ce qui semble en contradiction avec les résultats de BAWN (55).

Tableau V - 1

Fraction	$M_p \times 10^{-4}$	$\frac{\{\eta\}\overline{Mp}}{(\overline{\rho_z^z})^{\frac{3}{2}}} \times 10^2$
FB 4	3400	1,1
FB 5	502	0,6
FB 6	119	0,3
FB 8	20,4	0,2
FC 3	2180	0,8
FC 4	391	0,5
FC 5	380	0,7
FC 6	337	0,6
FC 7	327	0,5
FC 8	97,8	1,0
FC 9	49,5	0,7
FC 1	29,5	0,3
FC 2	18,8	0,2
FC 10	16,1	0,3

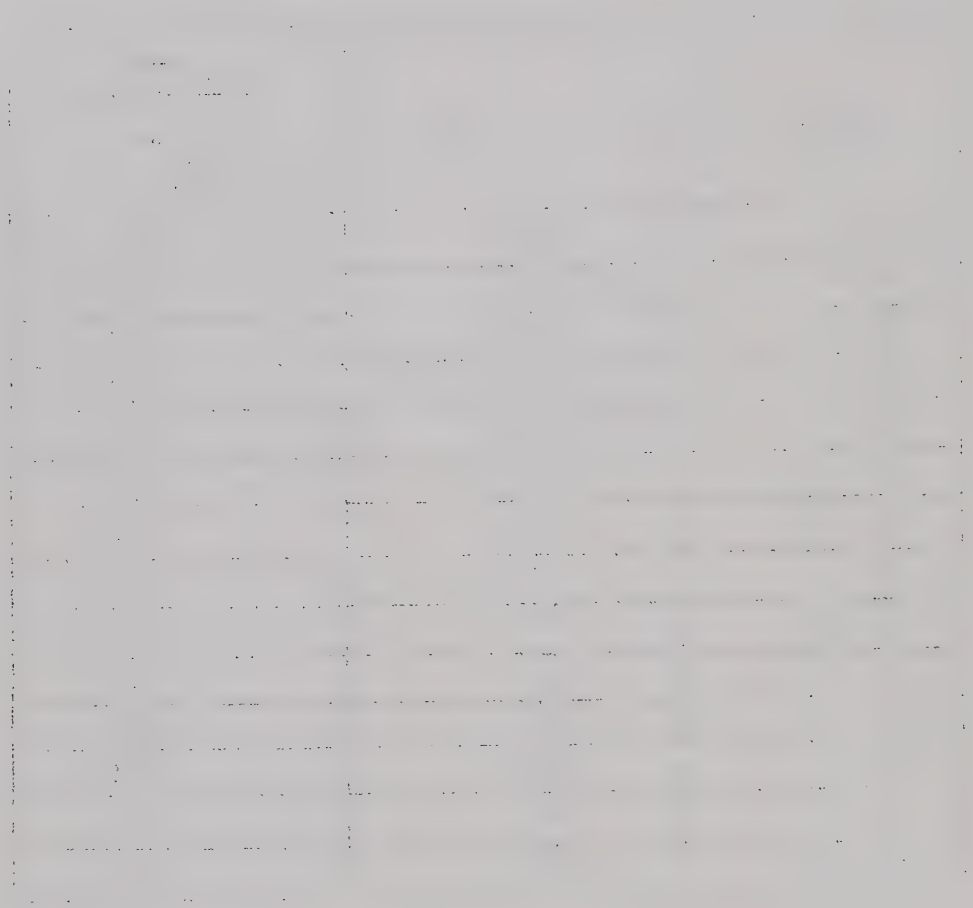


Tableau V - 2

Fraction	FB4	FB5	FB6	FC3	FC4	FC5	FC6	FC7	FC8	FC9
{n}	1,36	0,65	0,39	0,75	0,49	0,48	0,47	0,44	0,32	0,27
k'	0,7	0,7	0,8	1,8	1,7	1,2	1,8	2,0	1,8	1,8

Tableau V - 3

% alcool benzylique	{n} 100 cm^3/g
0	0,27
5	0,26
10	0,26
20	0,27
40	0,25
60	0,20
68	0,18

Tableau V - 4

	{n}	k'
$C_6H_5CH_3$	0,66	0,70
CCl_4	0,75	0,73
CH_2Cl_2	0,86	0,75
C_6H_5Br	0,91	0,80
$CHCl_3$	0,97	1,38
CS_2	1,00	1,68

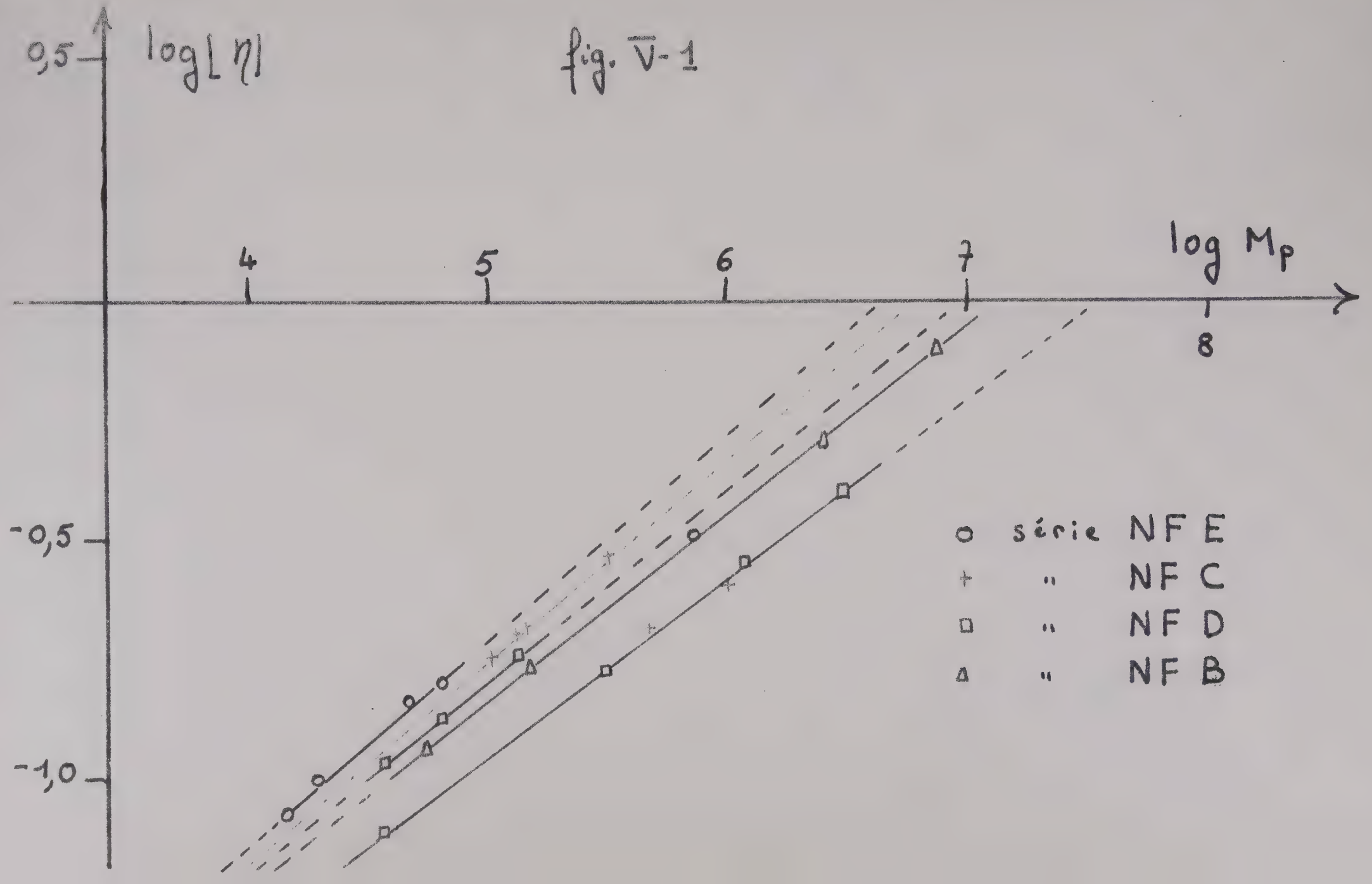
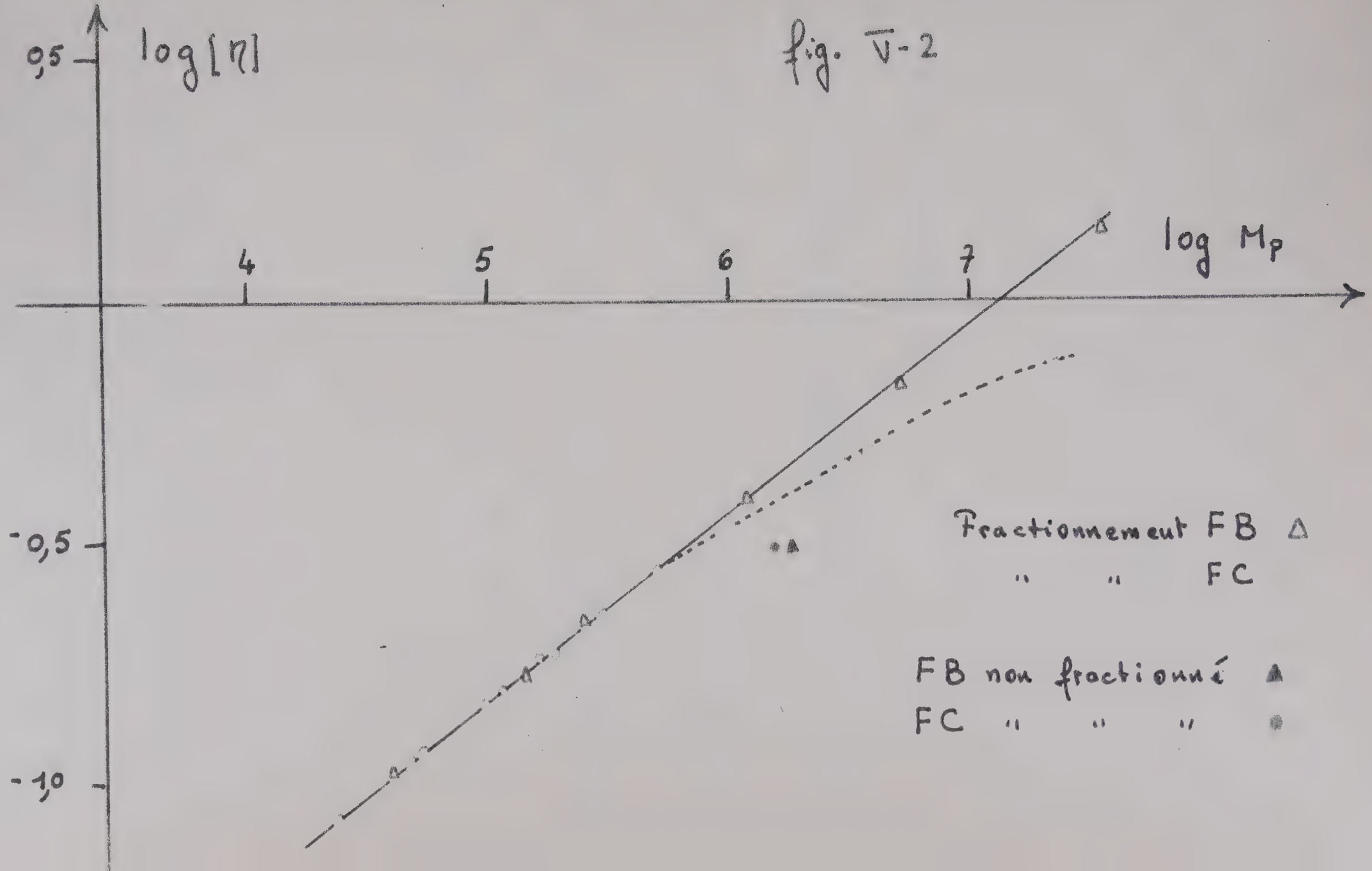

0,5
log| η|
fig. V-1
4
5
6
7
log Mp
8
-0,5
-1,0
série NF E
" NF C
" NF D
" NF B

fig. V-2


0,5
log [η]
4
5
6
7
log Mp
-0,5
-1,0
Fractionnement FB △
" " FC
FB non fractionné ▲
FC " " " ●

VI. ETUDE PAR CHROMATOGRAPHIE SUR GEL PERMEABLE

VI-A. INTERET DE CETTE ETUDE

Les avantages généraux de la chromatographie sur gel perméable appliquée aux polymères de synthèses sont bien connus, autant dans le domaine analytique que dans le domaine préparatif.

Nous avons vu dans les chapitres précédents que le comportement en solution du poly bis (indényl - 1) rendait long et délicat son fractionnement par précipitations successives.

Notre laboratoire disposant actuellement des chromatographes Waters Associates ALC/GPC 501 et chromatoprep 100, nous avons repris l'étude de deux échantillons de poly bis (indényl - 1) avec ces appareils.

Nous donnons, de façon comparative, les avantages de cette nouvelle technique, page suivante.

Précipitation fractionnée	G. P. C. préparative
Perturbations en cours de fractionnement	
Le polymère reste un temps très long exposé à la lumière : apparition d'insolubles.	Le fractionnement dure 4 heures et se fait à l'abri de la lumière.
Perturbations des fractions isolées	
Les fractions doivent être précipitées et séchées ; la remise en solution est parfois incomplète : risque de modification de $\overline{M}$ et	Les mesures de D. L. et de viscosité se font sur les éluats, soit directement, soit après concentration par évaporation*.
Polydispersité de l'échantillon à fractionner	
Les 25 g de départ sont obtenus soit par une polymérisation unique dans un grand volume, soit par 5 polymérisations dans des conditions aussi semblables que possible. Dans les deux cas, la polydispersité risque d'augmenter.	Les 5 g de départ sont obtenus grâce à une seule polymérisation. Les fonctions de distribution ne sont pas perturbées.
Homogénéité des fractions	
. Impossibilité de diminuer l' "effet de queue" en redissolvant les coacervats par élévation de la température (production d'insolubles).	L'obtention d'un grand nombre de fractions d'une part, le volume d'élution dépendant du volume hydrodynamique $\{\eta\} \cdot M$ d'autre part, l'homogénéité des fractions sera moins contrariée par l'existence des branchements et par la faible valeur de α .
. Les molécules branchées, moins solubles que les linéaires pour une même masse molaire, précipitent avec les fractions de $\overline{Mp}$ plus élevées.	
. La méthode est peu sélective, puisque $\{\eta\}$, donc la solubilité**, varie relativement peu avec M, car α est faible (α < 0,5).	

* Le laboratoire disposant actuellement d'une balance METTLER H 20, les pesées précises à quelques $\frac{1}{10}$ de milligrammes sont possibles. Nous avons pu par conséquent déterminer toutes les concentrations par extraits secs.

**Rappelons la relation donnant la concentration γ en non solvant nécessaire pour amener une solution au point de précipitation :

$$\gamma = a/\{\eta\} + b$$

a et b sont des constantes pour un système (solvant, non solvant, soluté) donné.

$\{\eta\}$ est la viscosité intrinsèque du soluté.

VI-B. POLYMERISATION DES ECHANTILLONS FD ET FE

Les polymérisations ont été réalisées dans des conditions semblables à celles déjà décrites.

La seule modification importante porte sur la purification de chlorure de méthylène qui a été améliorée grâce à un passage sur oléum.

Echantillon	Conditions	Résultats
FD	$\{M\}$ = 0,125 mole/ℓ $\{A\}$ = 0,01 mole/ℓ Θ = - 70°C t = 6 mn	R total = 100 % R soluble = 100 % $\{\overline{\eta}\}$ = 0,28 100 cm3/g $\overline{Mp}$ = 0,36 10^6 (Diff. Lum.)
FE	$\{M\}$ = 0,125 mole/ℓ $\{A\}$ = 0,01 mole/ℓ Θ = - 72°C t = 10 mn	R total = 100 % R soluble = 99,8 % $\{\overline{\eta}\}$ = 0,44 100 cm3/g $\overline{Mp}$ = 1,63 10^6 (Diff. Lum.)

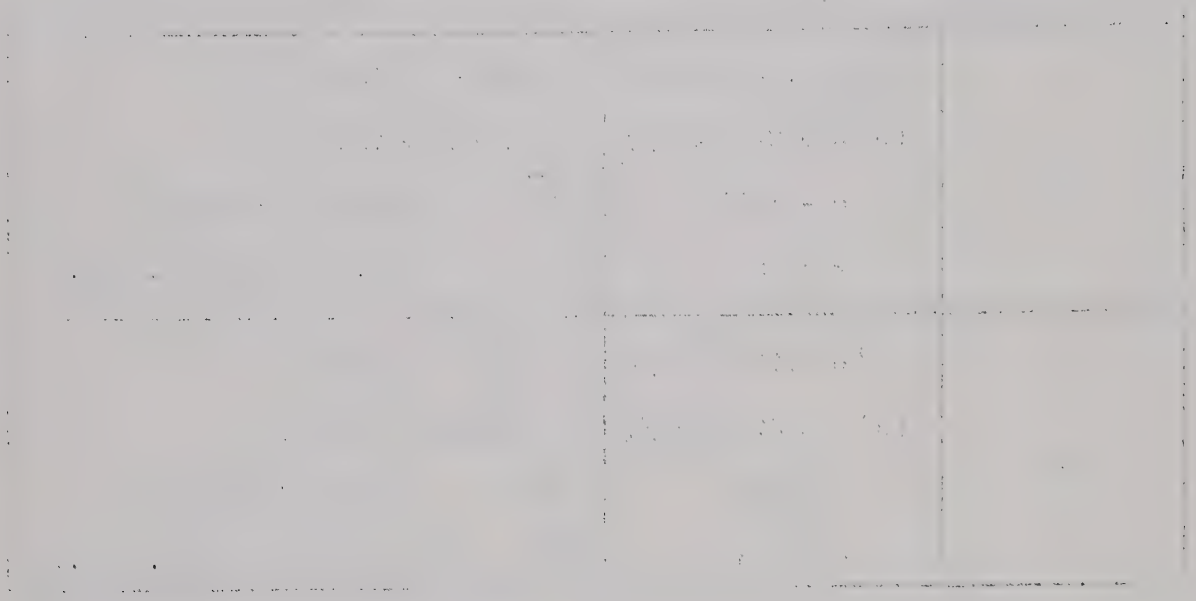
Ces deux échantillons qui seront analysés et fractionnés par chromatographie sur gel ont donc été préparés dans des conditions très semblables, mis à part une différence de 2°C ; mais FE a été laissé 4 mn de plus que FD dans le milieu réactionnel.

Nous noterons qu'une durée de polymérisation de 6 mn est suffisante pour avoir un rendement égal à 100 %, mais que 4 mn de réaction supplémentaires permettent d'augmenter de façon importante la viscosité et la masse molaire moyennes, sans apparition notable de polymère insoluble.

VI-C. FRACTIONNEMENT PAR G. P. C. PREPARATIVE

VI-C-1. Fractionnement FD

Nous avons injecté 2,805 g de cet échantillon, dissous dans 250 cm3 de benzène. A raison de 5 mn/fraction, nous avons obtenu 20 fractions de 171 cm3 chacune numérotées dans l'ordre chronologique de FD1 à FD20.



Nous avons porté dans le tableau VI-1 les masses et les % de ces différentes fractions.

- Rendement : Il est égal à 100 %.

- Compte tenu des $\overline{Mp}$ mesurées par diffusion de la lumière et des $\{\eta\}$ (cf. VI-F-3. et VI-G-1.), nous avons calculé les différentes moyennes suivantes :

$$\overline{Mp} \text{ calculée} = \frac{\Sigma\, m_i\, M_i}{\Sigma\, m_i} = \underline{0{,}37\ 10^6} \ (\simeq \overline{Mp} = 0{,}36\ 10^6)$$

$$\{\overline{\eta}\}p \text{ calculée} = \frac{\Sigma\, m_i\, \{\eta\}_i}{\Sigma\, m_i} = \underline{0{,}28\ 100 cm^3/g} \ (=\{\overline{\eta}\} \text{mesurée})$$

$$\overline{Mv} \text{ calculée} = \left\{\frac{\Sigma\, m_i\, M_i^{0,43}}{\Sigma\, m_i}\right\}^{\frac{1}{0,43}} = \left\{\frac{\{\overline{\eta}\}p}{13\ 10^{-4}}\right\}^{\frac{1}{0,43}}$$

$$= \underline{0{,}29\ 10^6}$$

(en tenant compte des coefficients α et K de FD : cf. VI-G-2.)

$$\overline{Mn} \text{ calculée} = \frac{\Sigma\, m_i}{\Sigma\, \frac{m_i}{M_i}} = \underline{0{,}15\ 10^6}$$

$$\frac{\overline{Mp}}{\overline{Mn}} = \underline{2{,}5}$$

Remarque : Les masses molaires et les viscosités intrinsèques des dernières fractions n'ayant pu être mesurées, nous les avons évaluées par extrapolation afin de tenir compte de leur contribution dans ces différentes moyennes.

Nous avons porté sur la figure VI-1, le % simple des fractions en fonction du n° d'ordre. La courbe ainsi obtenue a une allure en cloche classique.

VI-C-2. Fractionnement FE

Nous avons injecté 3,618 g de cet échantillon, dissous dans 250 cm3 de benzène. A raison de 5 mn/fraction, nous avons obtenu 25 fractions de 176 cm3 chacune, numérotées de FE1 à FE25 dans l'ordre chronologique.

Nous avons porté dans le tableau VI-2 les masses et les % de ces fractions.

- Rendement : Il est égal à 100 %.
- Nous avons calculé les différentes moyennes suivantes, dans les conditions déjà précisées pour FD :

$\overline{Mp}$ calculée = $1{,}62\ 10^6$ (≃ $\overline{Mp}$ mesurée = $1{,}63\ 10^6$)

$\{\overline{\eta}\}p$ calculée = 0,47 100 cm3/g (voisin de $\{\overline{\eta}\}$mesurée = 0,44 100 cm3/g)

$\overline{Mv}$ calculée = $1{,}0\ 10^6$

$\overline{Mn}$ calculée = $0{,}31\ 10^6$

$\frac{\overline{Mp}}{\overline{Mn}}$ = 5,2

L'indice de polydispersité est deux fois plus grand pour FE que pour FD.

Nous avons porté également figure VI-1 le % simple des fractions en fonction du n° d'ordre.

L'allure de la courbe ainsi obtenue est tout à fait différente de la précédente car elle présente un minimum.

Par comparaison, on peut remarquer que :

- FE donne une courbe étalée sur plus de fractions que FE (en accord avec les indices de polydispersité).
- Les fractions FE3 et FE4 sont anormalement riches en polymère.
- Les fractions FE8 à FE11 sont anormalement pauvres en polymère.

Tout se passe dans la polymérisation FE comme s'il y avait création de macromolécules de très fortes masses molaires au détriment essentiel de celles qui donnaient les fractions de masses molaires moyennes et élevées dans la polymérisation FD.

Un tel phénomène ne peut s'expliquer qu'en supposant qu'un type de réaction différent de la propagation linéaire est en concurrence avec celle-ci.

On doit donc s'attendre à trouver des branchements importants dans certaines fractions de FE.

VI-D. COURBES DE DISTRIBUTIONS OBTENUES PAR G. P. C. PREPARATIVE

VI-A-1. Courbes en $\{\eta\}$

Nous avons porté sur les figures VI-2 et VI-3 les courbes de distribution intégrales et différentielles respectivement de FD et FE, en fonction de la viscosité intrinsèque.

Les courbes intégrales ont été obtenues en portant les milieux des créneaux, soit $= \Sigma_1^{i-1} m_i + \frac{m_i}{2}$ en fonction de $\{\eta\}_i$.

$$h_i = \frac{\Sigma_1^{i-1} m_i + \frac{m_i}{2}}{m} \cdot 100$$

Les courbes différentielles sont tracées par dérivation graphique des précédentes.

Les courbes de distribution de FD ont une allure classique, avec notamment pour la différentielle un maximum net pour $\{\eta\} = 0,18$ suivi d'une diminution régulière.

Par contre, nous notons que la courbe intégrale de FE présente un étirement vers les viscosités intrinsèques élevées ; quant à la courbe différentielle, elle présente d'une part un maximum en forme de palier de $\{\eta\} = 0,22$ à $\{\eta\} = 0,37$ confirmant ainsi une production anormalement faible de fractions de viscosités moyennes, et d'autre part, une brusque diminution vers $\{\eta\} = 1,2$.

Remarquons enfin que les fractions correspondant aux viscosités les plus faibles sont peu modifiées : 20 % du polymère ont une viscosité inférieure à 0,15 pour FD contre 0,20 pour FE.

VI-D-2. Courbes en $\overline{Mp}$

Dans les mêmes conditions que ci-dessus, nous avons porté les courbes de distribution en fonction de $\overline{Mp}$ sur les figures VI-4 pour FD et VI-5 pour FE.

Ici encore les courbes de FD apparaissent comme normales, contrairement à celles de FE.

Pour plus de précision, nous avons cherché à voir dans quelle mesure la distribution de ces échantillons suivait la fonction de distribution log normale :

$$\frac{dh_i}{dM} = W(M) = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} \frac{1}{M} e^{(-\frac{1}{\beta^2} \text{Ln} \frac{M}{M_o})}$$

Les différentes masses moyennes deviennent :

$$\overline{Mn} = Mo\ e^{-\beta^2/4}$$

$$\overline{Mp} = Mo\ e^{\beta^2/4}$$

$$\overline{Mv} = Mo\ e^{\alpha\beta^2/4} \qquad (\alpha : \text{coefficient de MARK-HOUWINK})$$

et la courbe correspondante présente un maximum pour une valeur particulière M_{max} telle que :

$$M_{max} = Mo\ e^{-\beta^2/2}$$

qui est plus petite que $\overline{Mn}$, et que $\overline{Mp}$ a fortiori.

Par ailleurs, la fonction intégrale $I(M) = \int_0^M W(M)dM$ vaut 0,5 pour M = Mo.

Nous avons calculé les coefficients β à partir des indices de polydispersité $\frac{\overline{Mp}}{\overline{Mn}}$ dont nous disposons :

$$\beta = \sqrt{2 \times 2{,}303 \log \frac{\overline{Mp}}{\overline{Mn}}}$$

Dans le cas de FD, nous avons ainsi obtenu avec $\frac{\overline{Mp}}{\overline{Mn}} = 2,5$:

$$\beta = 1,35_4 \qquad \text{et } Mo = 0,23_4\ 10^6$$

D'où :

$$\overline{Mv} = 0,28_5\ 10^6 \quad (\simeq \overline{Mv} \text{ calculée} = 0,29\ 10^6)$$

et :

$$M_{max} = 0,093_6\ 10^6$$

En appliquant la relation de MARK-HOUWINK, nous trouvons la valeur correspondante de la viscosité intrinsèque :

$$\{\eta\}_{max} = 0,18$$

qui est exactement la valeur déjà signalée du maximum pour la courbe différentielle en $\{\eta\}$.

Par ailleurs, dans le cas particulier de M = Mo :

- D'une part $W_{calculé}(Mo) = 1 / M_o \beta \sqrt{\pi} = 1,78\ 10^{-6}$ alors que la valeur expérimentale $\frac{dhi}{dM}$, lue sur la figure VI-4 et ramenée à la même unité, vaut 1, 3 10^{-6}.

- D'autre part I (Mo), lu sur la même figure, vaut 0,52 et non la valeur théorique égale à 0,50.

On peut conclure tout de même que la distribution de l'échantillon FD est bien représentée par la fonction log normale.

Dans le cas de FE, nous avons obtenu avec $\frac{\overline{Mp}}{\overline{Mn}} = 5,2$:

$$\beta = 1,82 \qquad \text{et} \quad Mo = 0,71\ 10^6$$

D'où :

$$\overline{Mv} = 1,13\ 10^6 \quad (\text{contre } 1,0\ 10^6 = \overline{Mv} \text{ calculée})$$

et :

$$M_{max} = 0,136\ 10^6$$

alors que dans l'encadré de la figure VI-5, on voit que le maximum réel correspond à $M = 0,10\ 10^6$.

Par ailleurs, nous obtenons W (Mo) calculé = $0,44\ 10^{-6}$ contre $0,12\ 10^{-6}$, valeur expérimentale lue sur la même figure.

Cependant I (Mo) vaut ici très sensiblement la valeur théorique 0,50.

Il semble donc que dans l'ensemble, la distribution de l'échantillon FE soit moins bien représentée que FD par la fonction log normale.

Nous pensons pouvoir interpréter les écarts par le fait que l'indice de polydispersité 5,2 est dû à l'existence de fractions de masses molaires très élevées, mais de faibles pourcentages, alors que pour la fonction log normale, le même indice correspond à la présence de fractions de masses molaires moins élevées, mais en plus forts pourcentages.

VI-E. ETUDE DES CHROMATOGRAMMES DE G. P. C. ANALYTIQUE

VI-E-1. Etalonnage "universel"

L'étalonnage de l'appareil a été réalisé au laboratoire au moyen d'échantillons monodispersés de polystyrène linéaire commercial.

On trouvera la courbe d'étalonnage donnant log $\{\eta\}$ M en fonction du volume d'élution sur la figure VI-6.

VI-E-2. Courbes d'étalonnage appliquées au poly bis (indényl - 1)

La courbe universelle a été transformée au moyen de la relation de MARK-HOUWINK $\{\eta\} = K\ M^{\alpha}$ afin de lire directement log M en fonction du volume d'élution.

Dans le cas de FD, K et α ont été considérés comme constants pour l'échelle complète des masses molaires.

Par contre, pour FE, nous avons tenu compte de l'infléchissement de la courbe log $\{\eta\} = f(\log M)$ et avons utilisé un second couple K' , α' pour les masses molaires les plus élevées.

On trouvera les courbes d'étalonnage particulières pour FD et FE, figure VI-7.

VI-E-3. Etude du chromatogramme de FD

Ce chromatogramme est reproduit figure VI-8.

L'allure générale est identique à celle du chromatogramme obtenu par G. P. C. préparative (cf. figure VI-1).

Nous avons découpé le chromatogramme en 38 bandes régulièrement espacées dans le temps et mesuré les hauteurs Hi correspondantes.

Les volumes d'élutions Vi sont calculés au moyen du débit :

$$D = 1{,}015 \text{ cm3/mn}$$

Les résultats sont les suivants :

$\overline{Mp} = 0{,}482\ 10^6$ $\overline{Mn} = 0{,}0288\ 10^6$ $\overline{Mv} = 0{,}233\ 10^6$

D'où :

$$\frac{\overline{Mp}}{\overline{Mn}} = 16{,}7$$

Les résultats sont éloignés de ceux trouvés à partir des fractions isol par chromatographie préparative (cf. VI-C-1.).

L'indice de polydispersité en particulier est presque 7 fois plus grand, essentiellement à cause de la masse molaire moyenne en nombre qui est elle-même 5 fois plus petite.

Sans prétendre expliquer totalement une telle différence, nous pouvons envisager deux phénomènes qui peuvent y contribuer :

a) La séparation

Elle est meilleure en analytique (6 colonnes) qu'en préparative (3 colonnes), où une proportion notable de macromolécules de faible masse molaire est éluée avec les fractions supérieures.

Pour voir l'influence de ce phénomène, nous avons considéré une distribution discontinue d'un polymère donné, soit :

n_1 moles de masse molaire M_1

n_2 moles de masse molaire M_2

n_3 moles de masse molaire M_3

. .

. .

. .

n_5 moles de masse molaire M_5

avec :

$$n_1 = n_5 = n \quad , \quad n_2 = n_4 = 2n \quad , \quad n_3 = 3n$$

et :

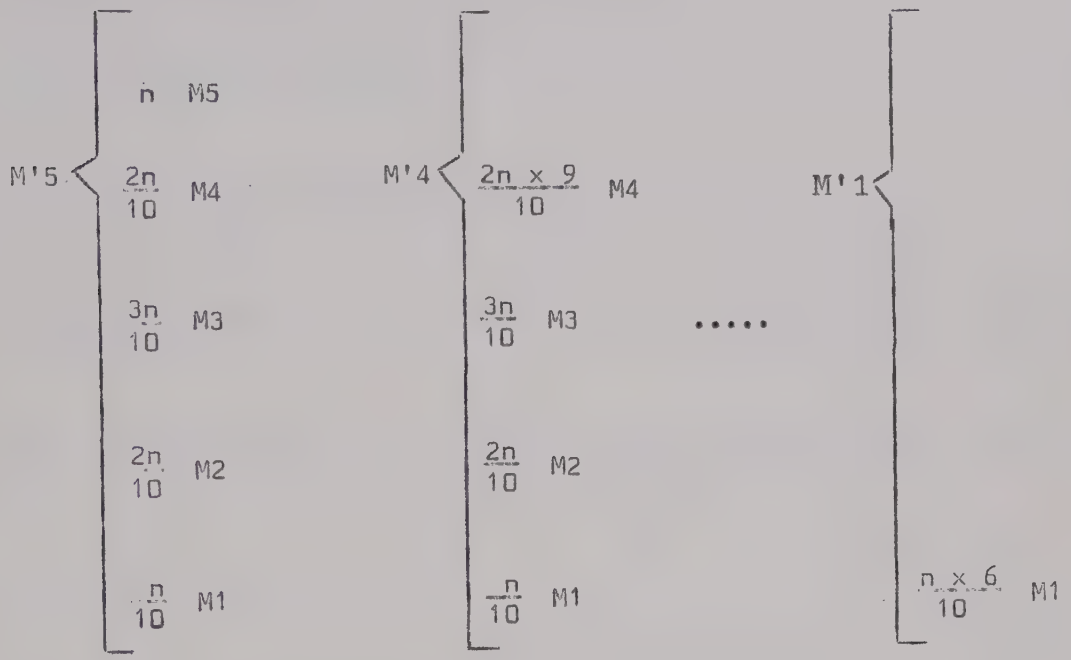
$$M_1 = 10^3 \quad , \quad M_2 = 10^4 \quad , \quad M_3 = 10^5 \quad , \quad M_4 = 10^6 \quad , \quad M_5 = 10^7$$

Dans ces conditions, nous calculerons des masses moyennes analogues à celles obtenues par G. P. C. analytique (séparation supposée parfaite) :

$$\overline{Mp} = 8\,448\,210 \quad , \quad \overline{Mn} = 1\,369\,000 \quad \text{et} \quad \frac{\overline{Mp}}{\overline{Mn}} = 6{,}17$$

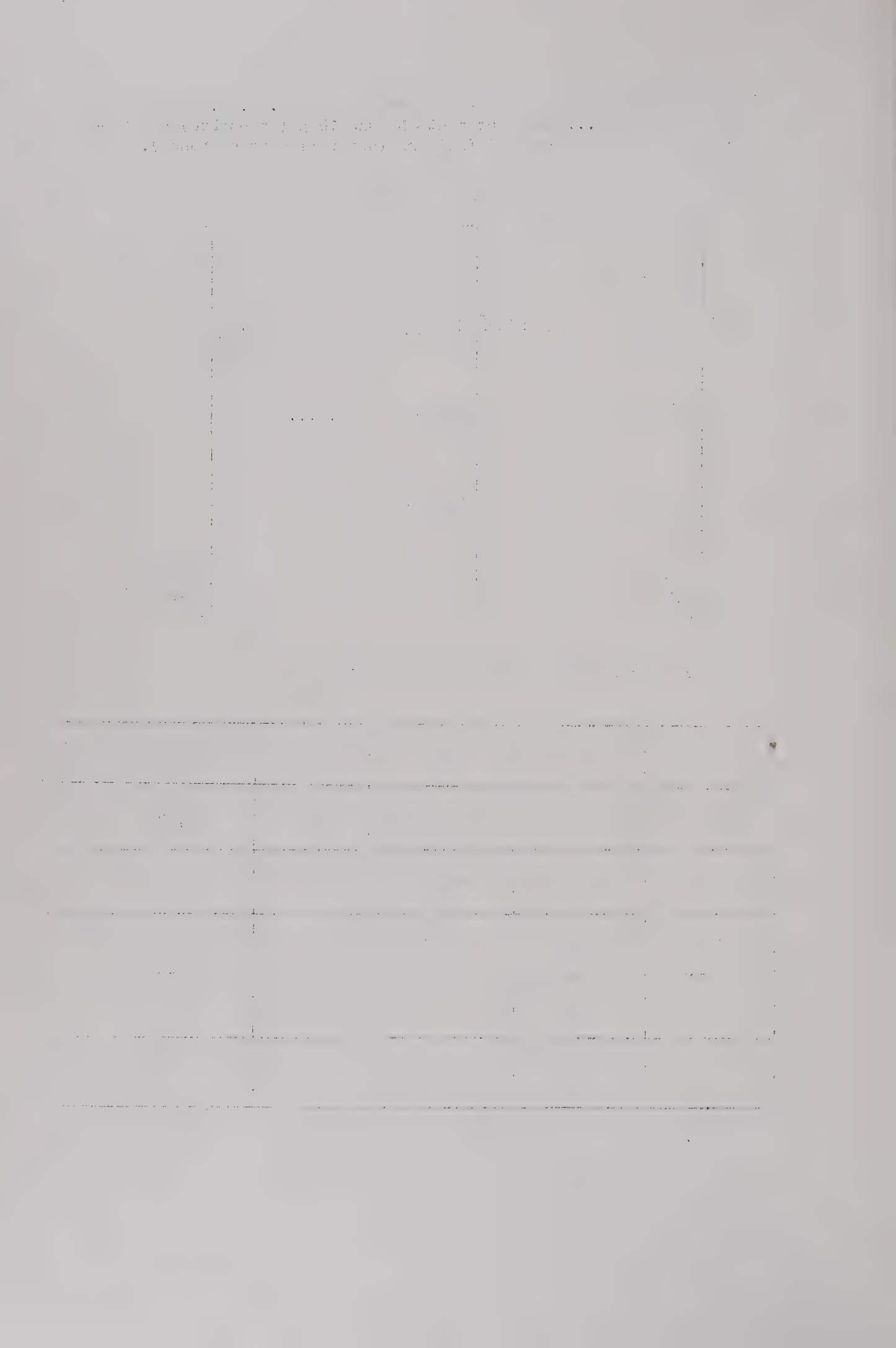
Puis nous supposerons qu'un fractionnement par G. P. C. préparative donne 5 fractions M'_1 ... M'_5 contenant chacune 10 % (en nombre) de chaque x - mère de masse molaire inférieure (séparation moins bonne).

Les fractions seront donc ainsi constituées :



Le calcul donne alors les résultats suivants :

Fraction	$\overline{Mn}$	$\overline{Mp}$	$\frac{\overline{Mp}}{\overline{Mn}}$	$m = \frac{\text{masse fraction}}{\text{masse totale}}$
M'5	5 684 500	9 793 006	1,72	0,8305
M'4	763 375	984 127	1,29	0,1487
M'3	89 667	99 216	1,11	0,01965
M'2	9 400	9 936	1,06	0,001144
M'1	1 000	1 000	1	0,0000486



On calcule alors les nouvelles moyennes :

$$\overline{M'p} = 8\ 281\ 386 \quad , \quad \overline{M'n} = 1\ 673\ 220 \quad \text{et} \quad \frac{\overline{M'p}}{\overline{M'n}} = 4,96$$

Malgré tout ce que cet exemple a d'arbitraire, on constate qu'une moins bonne préparation entraîne :

- Une légère diminution de la masse moyenne en poids,
- Une plus forte augmentation de la masse moyenne en nombre,
- Et par conséquent, une très sensible diminution de l'indice de polydispersité.

Les variations entre nos mesures par G. P. C. analytique et préparative vont exactement dans le sens prévu ci-dessus.

b) La diffusion moléculaire

La moyenne quadratique des distances parcourues pendant Δt par des molécules d'une espèce donnée est :

$$\overline{\Delta \ell^2} = 2\, d\, \Delta t$$

d étant le coefficient de diffusion

$$d = \frac{kT}{f}$$

f : coefficient de frottement

k : constante de Boltzmann

T : température absolue

Toutes choses égales par ailleurs (macromolécules de même forme dans le même solvant à la même température), l'effet de diffusion sera donc d'autant plus important que la durée d'élution sera grande, et que la masse molaire sera petite, puisque d variera alors comme 1/f, donc comme $1/V^{1/3}$, soit encore comme $1/M^{1/3}$.

L'effet de diffusion sera donc d'étaler le chromatogramme, surtout vers les faibles masses molaires, et donc de diminuer $\overline{Mn}$.

Remarquons cependant que la durée d'élution complète en G. P. C. analytique n'était que de 15 % supérieure à celle de G. P. C. préparatrice : 225 mn contre 195 mn.

En conclusion, aussi bien la durée d'élution plus longue en analytique que la moins bonne séparation en préparative, concourent à diminuer l'indice de polydispersité obtenu par G. P. C. préparative. Nous ne pouvons cependant pas assurer que ces effets soient suffisants pour justifier les différences expérimentales.

Courbes de distribution (figure VI-9)

Nous avons construit les courbes de distribution de FD à partir du chromatogramme analytique.

L'analyse de ces courbes comparativement à la fonction de distribution log normale donne les résultats suivants :

$$\beta = 2,37 \qquad \text{et} \quad Mo = 0,118\ 10^{6}$$

Valeurs calculées	Valeurs lues sur le graphe
$M_{max} = 0,007\ 10^{6}$	$M_{max} = 0,006\ 10^{6}$
$W(Mo) = 1,2\ 10^{-6}$	$W(Mo) = 1,5\ 10^{-6}$
$I(Mo) = 50\ \%$	$I(Mo) = 47,5\ \%$

Nous retrouvons là une bonne coïncidence entre les valeurs calculées et expérimentales, ce qui confirme le fait que la fonction log normale est une bonne représentation de la distribution réelle de l'échantillon FD.

VI-E-4. Etude du chromatogramme de FE

Ce chromatogramme, reproduit figure VI-10, présente un minimum moins accusé que celui obtenu par G. P. C. préparative (cf. figure VI-1).

Découpé en 38 bandes, et le débit étant D = 1,023 cm3/mn, nous avons obtenu

les résultats suivants :

$$\overline{Mp} = 1,92\ 10^6 \quad , \quad \overline{Mn} = 0,0359\ 10^6 \quad , \quad \overline{Mv} = 0,840\ 10^6$$

D'où :

$$\frac{\overline{Mp}}{\overline{Mn}} = 53,7$$

Comme dans le cas de FD, ces résultats sont assez éloignés de ceux obtenus par G. P. C. préparative (cf. VI-C-2.).

Les différences vont dans le même sens : légère augmentation de $\overline{Mp}$, légère diminution de $\overline{Mv}$, très sensible diminution de $\overline{Mn}$, d'où une forte augmentation de l'indice de polydispersité.

Courbes de distribution (figure VI-11)

Elles sont construites à partir du chromatogramme analytique.

La comparaison avec une distribution suivant la fonction log normale, pour le même indice de polydispersité, donne les résultats suivants :

$$\beta = 2,823 \qquad \text{et} \qquad Mo = 0,262\ 10^6$$

Valeurs calculées	Valeurs lues sur le graphe
$M_{max} = 0,0049\ 10^6$	$M_{max} = 0,004\ 10^6$
$W(Mo) = 0,43\ 10^{-6}$	$W(Mo) = 0,5\ 10^{-6}$
$I(Mo) = 50\ \%$	$I(Mo) = 47,5\ \%$

Il semble donc que l'échantillon FE suit mieux la distribution log normale que nous l'avaient laissé supposer les résultats de G. P. C. préparative (cf. VI-D-2.)

VI-E-5. Chromatogrammes des fractions de FE

Nous avons réalisé les chromatogrammes analytiques des fractions FE1, FE2, FE5, FE6, FE7, FE8 et FE9.

Nous les avons reproduits sur la figure VI-12, et en découpant les chromatogrammes en tranches de 5/3 mn, nous avons calculé :

Fraction FE	1	2	5	6	7	8	9
$\overline{Mp} \times 10^{-6}$	17,8	12,25	4,94	2,95	2,23	1,40	1,33
$\overline{Mn} \times 10^{-6}$	16,7	10,40	2,40	1,17	0,633	0,592	0,381
$\overline{Mp}/\overline{Mn}$	1,06	1,18	2,06	**2,53**	**3,52**	**2,37**	3,50

Ces résultats seront discutés plus loin, en comparaison avec ceux obtenus par diffusion de la lumière d'une part et osmométrie d'autre part.

VI-F. ETUDE DES FRACTIONS PAR DIFFUSION DE LA LUMIERE

VI-F-1. Remarque préalable

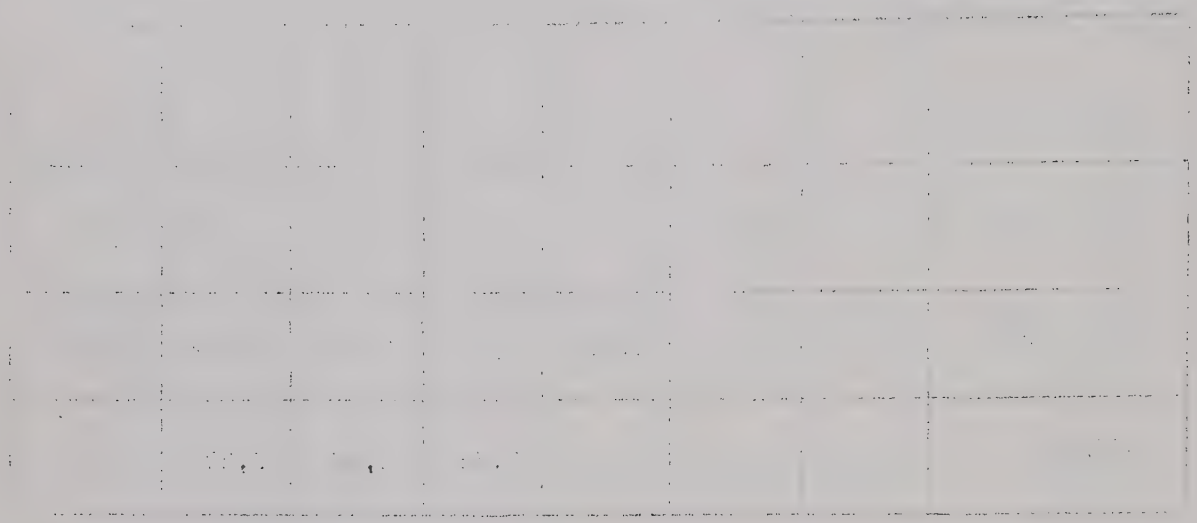
Nous avons toujours fait les mesures de diffusion de lumière sur les fractions brutes (sauf celles de trop faible concentration) et sur les fractions concentrées.

Les fractions FD ont été concentrées par ébullition sous vide, et les fractions FE par évaporation sous courant d'air dépoussiéré.

Nous donnerons dans les tableaux les valeurs avant et après concentration.

Ces valeurs sont généralement très proches, aux erreurs expérimentales près, ce qui prouve qu'aucune des méthodes utilisées pour concentrer les solutions n'a perturbé la distribution ou la forme des macromolécules.

Nous avons construit les graphes en prenant en considération les valeurs moyennes.



VI-F-2. Facteur de CABANNES (voit tableau VI-3)

Ce facteur est généralement faible.

Nous avons fait la correction correspondante pour les fractions de faible masse molaire.

VI-F-3. Variation du second coefficient du viriel avec la masse molaire

En ce qui concerne les fractions FD, les résultats sont portés dans le tableau VI-4.

Comme nous l'avions déjà observé pour les fractionnements précédents, les valeurs du second coefficient du viriel sont faibles, devenant même nulles ou négatives pour les masses molaires supérieures à $2\ 10^6$.

Ceci confirme que le benzène est un solvant médiocre à mauvais pour le poly bis (indényl - 1).

Nous avons tracé le graphe sur la figure VI-13.

Nous retrouvons les mêmes caractéristiques : les points correspondant aux masses molaires relativement basses se placent sur une droite, les autres, à partir de $M > 0{,}8\ 10^6$, sur une courbe infléchie vers le bas.

Nous avons déjà montré (cf. IV-C-2.) que ceci était caractéristique des macromolécules branchées.

Il faut noter le cas particulier de la fraction FD4 qui se place sur la droite et non sur la partie infléchie.

Il y a lieu de penser que cette fraction est moins branchée que les autres. Cette hypothèse sera confirmée dans les paragraphes suivants.

En ce qui concerne les fractions FE, les résultats sont groupés dans le tableau VI-5.

Les valeurs sont reportées sur la figure VI-14 dont l'allure est comparable à celle de FD. Les conclusions seront donc les mêmes.

Cependant, nous notons que la pente de la partie rectiligne est inférieure, que la partie infléchie s'observe pour des masses supérieures à $2,7\ 10^6$ et que A_2 s'annule pour $M > 15\ 10^6$ (contre respectivement $0,8\ 10^6$ et $2\ 10^6$ dans le cas de FD).

On peut donc penser que les fractions de FE sont dans l'ensemble un peu moins branchées que celles de FD.

VI-F-4. Variation de $P^{-1}(90)$ en fonction de {z}

Les valeurs mesurées sont données dans les tableaux VI-6 et VI-7.

Toutes ces valeurs sont reportées sur un même graphe, figure VI-15, en comparaison avec les valeurs calculées pour un certain nombre de modèles géométriques.

Il ressort de l'étude de ce diagramme que le poly bis (indényl - 1) suit assez bien le modèle de la pelote statistique peu polydispersée, avec les remarques suivantes :

- Pour les faibles masses molaires, les points se placent au-dessus de toutes les courbes théoriques,
- Pour les fortes masses molaires, les points se placent un peu en-dessous de la courbe "pelotes statistiques monodispersées",
- La fraction FD4 se singularise en se plaçant sensiblement au-dessus de la courbe expérimentale.

Rappelons que l'étude des fractionnements précédents nous avait déjà conduits à adopter le modèle "pelote statistique", mais de polydispersité plus élevée.

VI-F-5. Variation de ρ en fonction de {z} (tableaux VI-8 et VI-9)

Nous ne donnerons que les valeurs du rayon de giration, celles de la dissymétrie figurant dans les tableaux VI-6 et VI-7.

Nos mesures ont été portées sur la figure VI-16, en comparaison avec les valeurs théoriques des modèles géométriques simples.

Aussi bien l'allure générale de la courbe expérimentale que le comportement particulier de la fraction FD4 nous amènent aux mêmes conclusions que dans le paragraphe précédent.

Nous considèrerons donc que FD4 est une fraction nettement moins branchée que les autres.

Par ailleurs, nous pouvons expliquer le fait que les courbes expérimentales des figures VI-15 et VI-16 soient d'abord au-dessus, puis en-dessous des courbes des modèles "pelotes statistiques peu polydispersées", par la variation du second coefficient du viriel.

Nous avons vu (cf. VI-F-3.) que A_2, faiblement positif pour les masses molaires relativement faibles, devenait nul puis négatif pour les plus élevées.

Or, les valeurs du rayon de giration des modèles "pelotes statistiques" sont calculées dans le cas où $A_2 = 0$ et désignées par ρ_o .

Une valeur de $A_2 > 0$ conduira à une forme plus déployée donc à une valeur de $\rho > \rho_o$; au contraire si $A_2 < 0$, la macromolécule sera plus pelotonnée.

VI-F-6. Fonction $P(\theta)$

Dans le tableau VI-10, nous donnons les valeurs de $P^{-1}(\theta)$ en fonction de $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ pour les 13 premières fractions FE.

Nous avons construit les courbes correspondantes pour FE1, 2, 3, 4, 5 et 13 sur la figure VI-17.

Le seul aspect de la fonction $P^{-1}(\theta)$ ne permet pas de trancher sur la forme et les branchements du polymère car nous n'avons pas des fractions monodispersées.

Mais les résultats précédents nous permettent d'une part de retenir comme modèle celui de la pelote statistique (cf. VI-F-4.et VI-F-5.) et d'autre part de considérer les 2 premières fractions comme peu polydispersées (VI-E-5.).

Dans ces conditions, le comportement asymptotique de $P^{-1}(\theta)$ pour FE1 et FE2 doit être attribué à l'existence de branchements importants.

Pour la fraction FE13, nous voyons que la courbure a changé de sens, après s'être annulée pour FE5.

Ceci peut être dû soit à l'augmentation de la polydispersité, soit à une plus grande rigidité des macromolécules, avec tendance à la forme bâtonnet.

Or nous avons vu que ces deux facteurs apparaissent dans les fractions de masse molaire relativement faible.

Il nous est donc impossible de savoir lequel de ces deux facteurs est prédominant ; nous ne pouvons pas davantage conclure à la disparition des branchements dans ces fractions, leurs effets éventuels sur $P^{-1}(\theta)$ pouvant être masqués dans ces conditions.

VI-F-7. Variation du rayon de giration avec la masse molaire

En utilisant les résultats expérimentaux mentionnés en VI-F-3. et VI-F-5., nous avons construit le graphe de la figure VI-18.

Nous trouvons, comme pour les fractionnements précédents, une faible variation des rayons de giration en fonction de la masse molaire, en comparaison des polymères voisins comme les poly indènes substitués ou non.

A titre de comparaison, nous avons relevé les valeurs suivantes :

	(1)	(2)	
	ρ A°		$\Delta\rho$ A°
Poly indène (12)	234	460	226
Poly diméthyl - 4,7 indène (47)	331	589	258
Poly bis (indényl - 1)	295	437	142

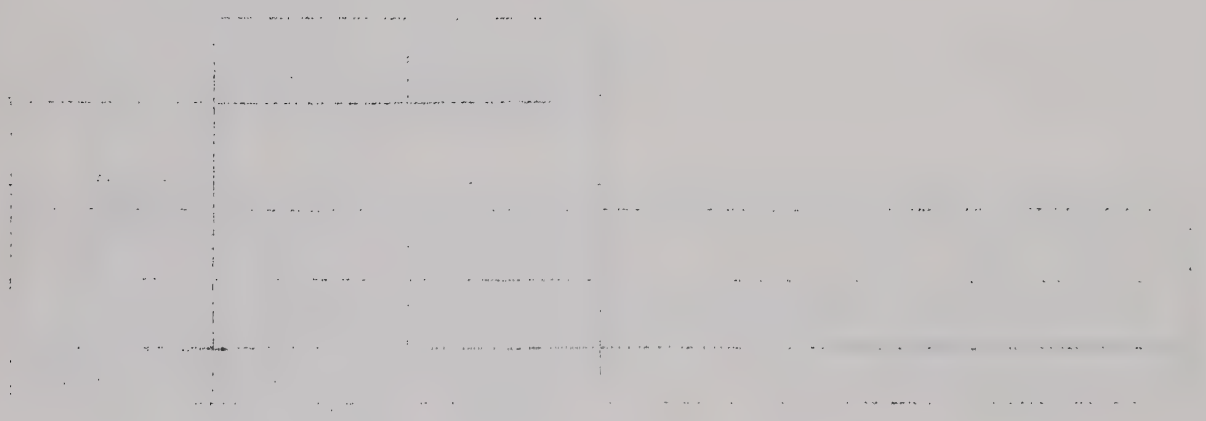
(1) $Mp = 3{,}16 \cdot 10^5$ (2) $Mp = 1{,}0\ 10^6$

Cependant le plus grand nombre de fractions nous permet ici de mieux préciser la variation de ρ avec M.

Nous distinguerons pour cela 3 zones de masses molaires :

- $1{,}3\ 10^5 < M < 3{,}2\ 10^5$:

  La variation semble linéaire et correspond sans doute à des macromolécules peu branchées. Cela semble confirmé par le fait que la fraction FD4 dont nous avons déjà conclu au faible taux de branchement, se place également sur cette droite bien que sa masse molaire soit égale à $1{,}3\ 10^6$.



Cette droite pourrait correspondre à des macromolécules pratiquement linéaires, car sa pente est très voisine de 0,5.

. $3,2\ 10^5 < M < 3,2\ 10^6$:

Les points ne se placent plus sur la droite, mais sur une courbe infléchie vers le bas. Ceci est caractéristique de l'influence des branchements.

On notera que dans cette zone, les fractions FD ont des rayons de giration inférieurs à ceux des fractions FE, à masse molaire égale, ce qui confirme qu'elles sont globalement plus branchées, comme nous l'avions envisagé lors de l'étude du second coefficient du viriel.

. $M > 3,2\ 10^6$:

Les points se placent à nouveau sur une droite, parallèle à celle de la première zone. Cependant il ext exclu, ici, que les macromolécules soient linéaires (VI-F-6.).

L'interprétation semble donc très délicate. Nous relèverons simplement l'analogie, pour cette zone, avec le comportement de molécules en anneaux.

VI-F-8. Variation de $A_2 \overline{Mp^2}$ en fonction de $(\overline{r_w^2})^{\frac{3}{2}}$

D'après l'équation de FLORY, CASSASSA suggère que le rapport $\frac{A_2 \overline{Mp^2}^{\frac{3}{2}}}{(\overline{r_w^2})^{\frac{3}{2}}}$ doit être constant pour un polymère linéaire.

Il doit en être sensiblement de même pour le rapport $\frac{A_2 \overline{Mp^2}}{\rho^3}$ que nous avons calculé.

Nous avons obtenu :

Fraction	$A_2 \cdot \overline{Mp}^2 \cdot \rho^{-3}$
FD1	-
FD2	0,156
FD3	0,163
FD4	0,074
FD5	0,149
FD6	0,125
FD7	0,073
FD8	0,045
FD9	0,040
FD10	0,048

Fraction	$A_2 \cdot \overline{Mp}^2 \cdot \rho^{-3}$
FE1	-
FE2	-
FE3	0,175
FE4	0,275
FE5	0,294
FE6	0,165
FE7	0,201
FE8	0,108
FE9	0,095
FE10	0,063
FE11	0,063
FE12	0,058
FE13	0,030

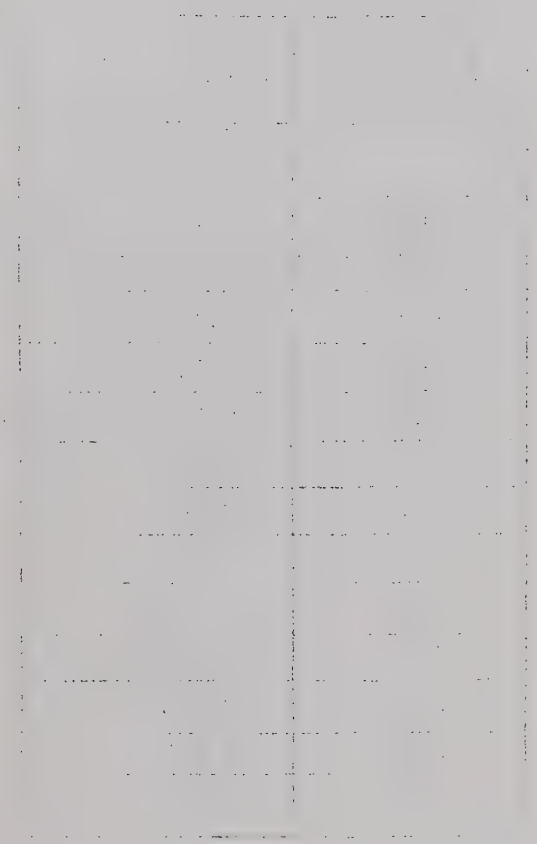
Ce rapport n'est pas constant, mais croît avec $\overline{Mp}$, sauf pour les fractions FD8, 9 et 10 qui apparaissent ici encore moins branchées que les autres (cf. figure VI-22-b).

La fraction FD4 présentant également une valeur de ce rapport inférieure à celle que laisserait prévoir sa masse molaire, apparaît ici aussi comme peu branchée.

VI-F-9. Recherche d'agrégats physico-chimiques

Nous avons déjà vu dans le cas des fractionnements précédents qu'il était impossible de mettre en évidence l'existence d'agrégats sensibles à la modification du milieu solvatant.

Nous avions agi sur deux facteurs : la dilution et l'appauvrissement du milieu par addition de non solvant.



Nous avons repris cette recherche avec les fractions FE3 et FE7 en agissant sur les facteurs suivants : dilution et augmentation de la température (dans le benzène).

Nous avons également essayé des mesures de diffusion de lumière, à température croissante, dans d'autres solvants : toluène, bromobenzène et sulfure de carbone.

Mais, bien qu'ayant utilisé des solvants purifiés et dépoussiérés, de dissymétrie inférieure à 1,01, nous n'avons pas obtenu de diagrammes de ZIMM interprétables.

Nous ne donnerons donc que les résultats relatifs à la dilution et à l'élévation de température dans le benzène.

Influence de la dilution

Nous avons utilisé la méthode du Zimmplot à partir de 6 concentrations-mères c_M décroissantes de FE7.

Les principaux résultats sont donnés dans le tableau VI-11.

La figure VI-19 montre bien, qu'aux erreurs expérimentales près, toutes ces valeurs sont indépendantes de la concentration, dans un domaine où, de la plus forte à la plus faible, le rapport est d'environ 200.

Influence de la température

Dans le benzène, à 25 et 65°C, nous avons obtenu pour FE3 :

θ °C	$\overline{Mp} \times 10^{-6}$	ρ A°	$A_2 \times 10^5$ mole cm3 g-2	$P^{-1}(90)$	{z}
25	9,24	884	1,42	2,52	2,61
65*	8,6	758	0	2,34	2,62

* Il a été tenu compte des corrections dues à la variation de l'incrément d'indice avec la température, et à la dilatation de la solution.

La variation de la masse molaire reste dans le domaine des erreurs expérimentales (3 %). Rappelons à ce propos que pour le même intervalle de température, la masse molaire en poids d'un échantillon de chlorure de polyvinyle dans le dioxane diminue de 92 % par disparition des agrégats (13).

Nous conclurons donc que le poly bis (indényl - 1) ne forme pas d'agrégats physico-chimiques dans le benzène à 25°C.

Par ailleurs, le second coefficient du viriel étant devenu nul, le benzène à 65°C représente un solvant Θ pour FE3.

On constate que si l'on reporte les nouvelles valeurs de $P^{-1}90$ et de ρ en fonction de $\{z\}$ sur les graphes des figures VI-15 et VI-16, les points obtenus sont alors très proches des courbes théoriques "pelote statistique".

VI-G. ETUDE DES FRACTIONS PAR VISCOSIMETRIE

VI-G-1. Résultats des mesures (tableaux VI-12 et VI-13)

Les viscosités n'ont pu être mesurées que sur les fractions concentrées, $\{\eta\}$, à masse molaire égale, étant faible par rapport aux polymères comparables.

Nous avons exprimé $\{\eta\}$ en 100 cm3/g.

VI-G-2. Relation de MARK-HOUWINK

Nous avons porté $\log\{\eta\}$ en fonction de $\log \overline{Mp}$ sur les figures VI-20 et VI-21 pour FD et FE respectivement.

Fractionnement FD

Tous les points se placent bien sur une même droite.

On en tire la relation de MARK-HOUWINK :

$$\{\eta\} \quad 100 \text{ cm3/g} = 13\ 10^{-4}\ M^{0,43}$$

Fractionnement FE

Tous les points se placent également sur une droite, sauf ceux correspondant à FE1, FE2 et FE3.

La relation est ici :

$$\{\eta\}_{100\ cm3/g} = 9{,}2\ 10^{-4}\ M^{0,45}$$

Les trois fractions ci-dessus s'écartent de la droite selon une courbe infléchie vers le bas, et que nous avons assimilée à une droite de coefficients :

$$\alpha' = 0{,}25$$

$$K' = 222\ 10^{-4}$$

Nous trouvons donc pour ces deux nouveaux fractionnements des coefficients K et α comparables à ceux déjà obtenus.

Par ailleurs, le coefficient α de FD est légèrement inférieur à celui de FE. Ceci n'est pas en contradiction avec notre hypothèse que FD est globalement plus branché que FE.

Enfin nous avons une confirmation du fort degré de branchements pour les fractions de FE dont les masses molaires sont les plus élevées.

L'étude des courbes, figures VI-20 bis et VI-21 bis, où nous avons fait figurer simultanément les variations de $\{\eta\}$ et de $\overline{Mp}$ en fonction de l'ordre d'extraction des fractions conduit à la même conclusion.

VI-G-3. Variation des rapports $\frac{A_2 \overline{Mp}}{\{\eta\}}$ et $\frac{\{\eta\} \overline{Mp}}{\rho^3}$ en fonction de $\overline{Mp}$

Ces rapports, liés à celui calculé en VI-F-9., doivent également être constants, selon CASSASSA, pour un polymère linéaire.

Nous avons reporté les valeurs calculées dans les tableaux VI-14 et VI-15.

De ces trois rapports, seul $\frac{A_2 \overline{Mp}}{\{\eta\}}$ reste relativement constant pour un grand intervalle de masses molaires, sans être affecté par les branchements (figure VI-22-a), valant environ 15.

Les variations des deux autres rapports (figures VI-22-b et VI-22-c) montrent que les branchements apparaissent à des masses molaires plus basses pour l'échantillon FD, mais prennent plus d'ampleur dans l'échantillon FE, confirmant ainsi tous nos résultats précédents.

A titre de comparaison, nous avons calculé avec les mêmes unités, les trois rapports précédents pour le polydiméthyl - 4,7 indène et le polyméthyl - 6 indène, d'après les valeurs de $\overline{Mp}$, ρ et A_2 trouvées par GARREAU (47).

. Polydiméthyl - 4,7 indène (pour lequel des branchements ont été mis en évidence) :

$\frac{A_2 \overline{Mp}}{\{\eta\}}$ reste constant et voisin de 15.

$\frac{A_2 \overline{Mp^2}}{\rho^3}$ et $\frac{\{\eta\} \overline{Mp}}{\rho^3}$ restent constants pour les faibles masses puis croissent pour les masses élevées.

. Polyméthyl - 6 indène (considéré comme linéaire) :

Les trois rapports restent sensiblement constants, et $\frac{A_2 \overline{Mp}}{\{\eta\}}$ vaut également 15 en moyenne.

VI-G-4. Indice de ramification

Nous avons calculé les indices de ramification :

$$g' = \frac{\{\eta\}_\ell}{\{\eta\}_b} \quad \text{et} \quad g = \frac{\overline{(\rho^2)}_\ell}{\overline{(\rho^2)}_b}$$

ainsi que $g^{1/2}$ et $g^{3/2}$, dans le cas des trois premières fractions de FE.

L'indice b se rapporte aux macromolécules branchées, les valeurs correspondantes étant celles directement mesurées.

L'indice ℓ se rapporte aux macromolécules linéaires qui auraient les mêmes masses molaires, et les valeurs correspondantes sont déterminées graphiquement sur les figures VI-18 et VI-21 par extrapolation des parties linéaires.

Nous constatons (cf. tableau VI-16) que ni la formulation en $g^{3/2}$ de FLORY et FOX, ni celle en $g^{1/2}$ de KILB et ZIMM ne s'appliquent aux trois fractions ci-dessus.

VI-H. ETUDE PAR OSMOMETRIE

Les masses molaires moyennes en nombre ont été déterminées par osmométrie dans le cas des fractions FD :

	FD3	FD4	FD5	FD6	FD7	FD8	FD9	FD10
$\overline{Mn} \times 10^{-3}$	510	490	470	380	230	190	150	75

Nous avons tracé sur la figure VI-23, $\log\{\eta\}$ en fonction de $\log \overline{Mn}$.

Nous avons trouvé la relation :

$$\{\eta\} = 10{,}2\ 10^{-4}\ \overline{Mn}^{0{,}45}$$

Cette relation est assez proche de celle trouvée par diffusion de la lumière, mais s'écarte nettement de celle que nous avions obtenue pour le fractionnement FB.

Cela s'explique par la moins grande polydispersité des fractions FD.

VI-I. DISCUSSION SUR LES DIFFERENTES DETERMINATIONS DES MASSES MOLAIRES

Nous rassemblons dans les tableaux VI-17 et VI-18, les différentes valeurs déjà obtenues, et nous faisons apparaître l'indice de polydispersité M_p/M_n.

Il y a un bon accord entre les valeurs trouvées par les différentes déterminations.

Les fractions FE apparaissent comme plus polydispersées que les fractions FD, ce qui s'explique par la plus grande polydispersité de l'échantillon FE de départ lui-même.

Tableau VI - 1

Fraction	m_i mg	$\frac{m_i}{m} \cdot 100$ (1)	$\frac{\Sigma_1^i m_i}{m} \cdot 100$ (1)	$h_i = \frac{\Sigma_1^{i-1} m_i + \frac{m_i}{2}}{m} \cdot 100$ (1)
FD 1	14,4	0,51	100	99,74
FD 2	43,9	1,57	99,49	98,70
FD 3	83,2	2,97	97,92	96,43
FD 4	124,4	4,44	94,95	92,73
FD 5	171,5	6,13	90,51	87,44
FD 6	213,3	7,62	84,38	80,57
FD 7	245,9	8,78	76,76	72,37
FD 8	269,8	9,64	67,98	63,16
FD 9	277,2	9,90	58,34	53,39
FD 10	271,7	9,70	48,44	43,59
FD 11	252,6	9,02	38,74	34,23
FD 12	221,5	7,91	29,72	25,76
FD 13	183,1	6,54	21,81	18,54
FD 14	139,7	4,99	15,27	12,77
FD 15	104,2	3,72	10,28	8,42
FD 16	77,8	2,78	6,56	5,17
FD 17	51,8	1,85	3,78	2,85
FD 18	32,8	1,17	1,93	1,34
FD 19	15,7	0,56	0,76	0,48
FD 20	5,6	0,20	0,20	0,10

(1) $m = \Sigma_1^{20} m_i$

Tableau VI - 2

Fraction	m_i mg	$\frac{m_i}{m} \cdot 100$ (1)	$\frac{\Sigma_1^i m_i}{m} \cdot 100$ (1)	$h_i = \frac{\Sigma_1^{i-1} m_i + \frac{m_i}{2}}{m} \cdot 100$ (1)
FE 1	3,24	0,085	100	99,96
FE 2	27,38	0,728	99,915	99,55
FE 3	95,81	2,550	99,187	97,91
FE 4	187,97	5,003	96,637	94,13
FE 5	225,63	6,006	91,634	88,63
FE 6	215,60	5,739	85,628	82,76
FE 7	239,89	6,386	79,889	76,70
FE 8	261,01	6,949	73,503	70,03
FE 9	298,32	7,942	66,554	62,58
FE 10	313,63	8,350	58,612	54,44
FE 11	309,94	8,252	50,262	46,14
FE 12	302,90	8,064	42,010	37,98
FE 13	283,18	7,539	33,946	30,18
FE 14	244,11	6,499	26,407	23,16
FE 15	202,75	5,398	19,908	17,21
FE 16	167,82	4,468	14,510	12,28
FE 17	126,54	3,369	10,042	8,36
FE 18	91,96	2,448	6,673	5,45
FE 19	62,22	1,656	4,225	3,40
FE 20	41,27	1,09	2,569	2,02
FE 21	25,61	0,682	1,470	1,13
FE 22	15,58	0,415	0,788	0,58
FE 23	9,15	0,244	0,373	0,25
FE 24	3,78	0,101	0,129	0,08
FE 25	1,06	0,028	0,028	0,01

(1) $m = \Sigma_1^{25} m_i$

Tableau VI - 3

Fraction	Facteur de Cabannes
FD 1	-
FD 2	1,007
FD 3	1,022
FD 4	1,037
FD 5	1,025
FD 6	1,012
FD 7	1,023
FD 8	1,024
FD 9	1,023
FD10	1,033
FE 1	1,000
FE 2	1,000
FE 3	-
FE 4	1,011
FE 5	1,005
FE 6	1,013
FE 7	1,009
FE 8	1,006
FE 9	1,015
FE10	1,018
FE11	1,015
FE12	1,017
FE13	1,023
FE14	1,022
FE15	1,035
FE16	1,067
FE17	1,088
FE18	1,12

Tableau VI - 4

Fraction	Fractions Brutes		Fractions Concentrées	
	$Mpx10^{-6}$	A_2x10^5 mole.cm^3 g^{-2}	$Mpx10^{-6}$	A_2x10^5 mole.cm^3.g^{-2}
FD 1	2,54 (1)	- 18,3 (1)	3,06	0
FD 2	2,09	0	2,12	5,17
FD 3	1,55	6,3	1,51	5,93
FD 4	1,30	10,5	1,31	8,76
FD 5	0,831	10,7	0,826	10,2
FD 6	0,573	12,3	0,589	13,8
FD 7	0,434	12,8	-	-
FD 8	0,324	17,4	0,321	12,2
FD 9	0,215	15,3	0,217	-
FD10	0,151	19,7	0,158	20,3

(1) très faible concentration : $0,84.10^{-4}$ g/cm^3

Tableau VI - 5

Fraction	Fractions Brutes		Fractions Concentrées	
	$Mpx10^{-6}$	A_2x10^5 mole.cm^3 g^{-2}	$Mpx10^{-6}$	A_2x10^5 mole.cm^3 g^{-2}
FE 1	28,0 (1)	- 41,6 (1)	21,8	0
FE 2	15,5	0	15,6	0
FE 3	9,24	1,42	-	-
FE 4	6,39	2,75	6,54	2,25
FE 5	4,22	3,74	4,76	3,09
FE 6	2,68	3,70	2,93	3,01
FE 7	1,96	6,05	2,26	5,61
FE 8	1,49	6,50	1,57	4,03
FE 9	1,14	6,95	1,22	7,15
FE10	0,822	6,96	0,889	6,44
FE11	0,622	9,56	0,648	8,90
FE12	0,386	10,1	0,475	12,4
FE13	0,252	10,6	0,296	15,4
FE14	0,187	13,0	0,193	14,8
FE15	- (2)	- (2)	0,140	16,8
FE16	- (2)	- (2)	0,111	18,3
FE17	- (2)	- (2)	0,102	20,3
FE18	- (2)	- (2)	0,092	-

(1) Concentration très faible : 0,184 10^{-4} g/cm^3

(2) Concentration trop faible

Tableau VI - 6

		FD 1	FD 2	FD 3	FD 4	FD 5	FD 6	FD 7	FD 8	FD 9	FD10
ractions	$P^{-1}(90)$	1,51	1,47	1,35	1,53	1,35	1,23	1,20	1,21	1,16	1,10
brutes	{z}	1,62	1,45	1,38	1,34	1,32	1,24	1,22	1,19	1,17	1,12
ractions	$P^{-1}(90)$	-	1,50	1,45	1,61	1,24	1,21	-	1,22	-	1,10
ncentrées	{z}	-	1,55	1,55	1,46	1,21	1,14	-	1,15	-	1,12

Tableau VI - 7

	fractions brutes		fractions concentrées	
Fraction	$P^{-1}(90)$	{z}	$P^{-1}(90)$	{z}
FE 1	6,17	4,70	6,04	4,50
FE 2	3,61	3,44	3,49	3,37
FE 3	2,52	2,63	-	-
FE 4	2,08	2,26	2,14	2,16
FE 5	1,74	1,88	1,79	1,88
FE 6	1,66	1,74	1,57	1,61
FE 7	1,54	1,58	1,49	1,58
FE 8	1,47	1,48	1,47	1,47
FE 9	1,46	1,47	1,45	1,47
FE10	1,36	1,38	1,37	1,37
FE11	1,31	1,36	1,29	1,34
FE12	1,19	1,24	1,25	1,24
FE13	1,18	1,22	-	-

Tableau VI - 8

	ρ A°	
	fractions brutes	fractions concentrées
FD 1	501	-
FD 2	479	500
FD 3	424	452
FD 4	626	577
FD 5	452	420
FD 6	338	321
FD 7	320	-
FD 8	326	327
FD 9	282	-
FD10	213	218

Tableau VI - 9

	ρ A°	
	fractions brutes	fractions Concentrées
FE 1	1487	1457
FE 2	1112	1115
FE 3	884	-
FE 4	730	717
FE 5	609	621
FE 6	565	521
FE 7	516	500
FE 8	478	491
FE 9	479	462
FE10	426	428
FE11	394	385
FE12	305	331
FE13	300	-

Tableau VI - 10

$P^{-1}(\theta)$ \ $\sin^2 \frac{\theta}{2}$	0,067	0,104	0,146	0,250	0,371	0,500	0,630	0,750	0,895	0,937
FE 1	1,71	2,00	2,43	3,26	4,43	6,17	8,42	9,85	11,4	12,1
FE 2	1,38	1,54	1,77	2,31	2,85	3,23	4,38	5,15	5,85	6,31
FE 3	1,19	1,33	1,48	1,81	2,14	2,52	3,00	3,43	3,81	4,00
FE 4	1,15	1,22	1,32	1,51	1,78	2,08	2,43	2,70	3,01	3,09
FE 5	1,09	1,16	1,22	1,37	1,56	1,74	1,93	2,11	2,28	2,33
FE 6	1,11	1,15	1,20	1,35	1,53	1,66	1,80	1,95	2,02	2,07
FE 7	1,08	1,12	1,16	1,28	1,41	1,54	1,66	1,76	1,83	1,85
FE 8	1,04	1,08	1,13	1,23	1,34	1,47	1,58	1,66	1,73	1,75
FE 9	1,04	1,08	1,14	1,23	1,34	1,46	1,57	1,64	1,69	1,71
FE10	1,04	1,08	1,11	1,18	1,27	1,36	1,43	1,48	1,53	1,54
FE11	1,03	1,06	1,09	1,16	1,23	1,31	1,38	1,44	1,48	1,50
FE12	1,02	1,04	1,06	1,09	1,14	1,18	1,24	1,28	1,31	1,32
FE13	1,02	1,04	1,05	1,09	1,14	1,19	1,24	1,28	1,31	1,32

Tableau VI - 11

$c_M \times 10^4$ g/cm^3	$Mp \times 10^{-6}$	ρ A°	$A_2 \times 10^5$ mole. cm^3. g^{-2}	{z}	$P^{-1}(90)$	Mp/Mn
43,8	2,41	501	6,3	1,54	1,47	2,36
21,6	2,26	498	5,6	1,58	1,49	2,48
13,6	1,96	516	6,0	1,58	1,54	2,42
10,9	2,19	495	5,4	1,54	1,47	2,36
2,74	2,13	471	-	1,55	1,46	2,27
0,684	2,17	471	-	1 54	1,46	2,24

Tableau VI - 12

fraction	{η}
FD 1	0,70
FD 2	0,67
FD 3	0,60
FD 4	0,55
FD 5	0,47
FD 6	0,42
FD 7	0,35
FD 8	0,31
FD 9	0,25
FD10	0,22

Tableau VI - 13

fraction	{η}
FE 1	1,61
FE 2	1,35
FE 3	1,23
FE 4	1,09
FE 5	0,93
FE 6	0,77
FE 7	0,65
FE 8	0,58
FE 9	0,50
FE10	0,44
FE11	0,37
FE12	0,33
FE13	0,27
FE14	0,23
FE15	0,20
FE16	0,16
FE17	0,13
FE18	0,09

Tableau VI - 14

fraction	$\frac{A_2 . Mp}{\{n\}}$	$\frac{\{n\} \cdot Mp}{\rho^3}$
FD 1	-	0,0141
FD 2	16,4	0,0111
FD 3	15,5	0,0104
FD 4	23,0	0,0033
FD 5	18,4	0,0081
FD 6	18,1	0,0069
FD 7	15,8	0,0046
FD 8	15,9	0,0028
FD 9	12,2	0,0024
FD10	14,0	0,0034

A_2: mole. cm^3. $g^{-2} \times 10^5$
Mp: $\times 10^{-6}$
$\{n\}$: 100 cm^3/g
ρ^3: $\mathring{A} \times 10^{-2}$

Tableau VI - 15

fraction	$\frac{A_2 . Mp}{\{n\}}$	$\frac{\{n\} \cdot Mp}{\rho^3}$
FE 1	-	0,0138
FE 2	-	0,0152
FE 3	10,7	0,0164
FE 4	14,8	0,0187
FE 5	16,4	0,0179
FE 6	12,2	0,0137
FE 7	18,8	0,0106
FE 8	13,8	0,0078
FE 9	16,6	0,0057
FE10	13,0	0,0048
FE11	15,8	0,0039
FE12	14,8	0,0040
FE13	13,4	0,0020

Tableau VI - 16

	$Mp \times 10^{-6}$	$\{n\}b$	$\{n\}\ell$	$g' = \frac{\{n\}b}{\{n\}\ell}$	ρ_b	ρ_ℓ	$g = \frac{(\rho^2)b}{(\rho^2)\ell}$	$g^{\frac{1}{2}}$	$\varepsilon^{\frac{3}{2}}$
FE 1	28	1,61	2,21	0,73	1487	2510	0,35	0,59	0,21
FE 2	15,5	1,35	1,70	0,79	1112	1923	0,34	0,58	0,20
FE 3	9,24	1,23	1,32	0,93	884	1507	0,35	0,59	0,21

Tableau VI - 17

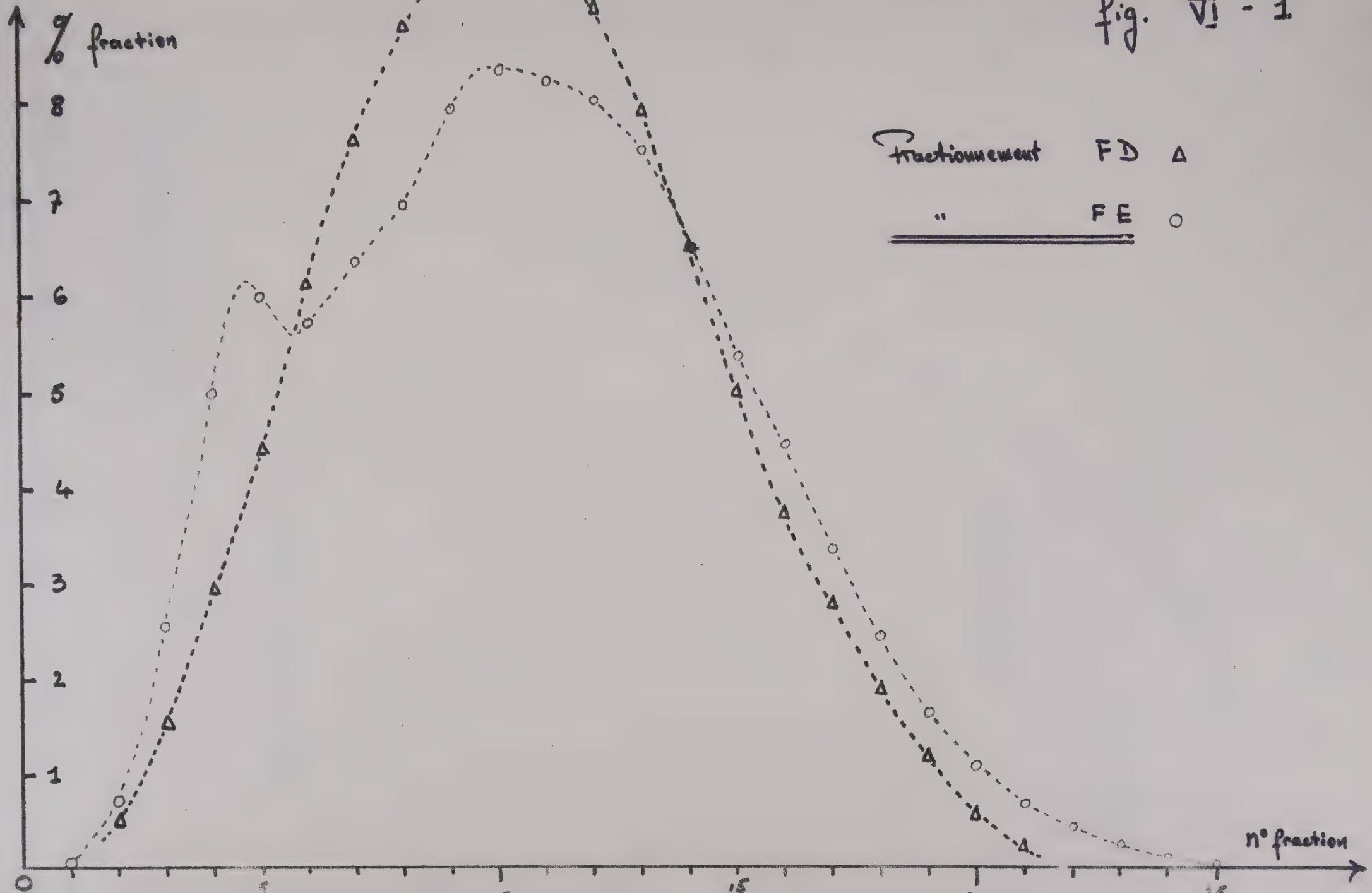
	Osmo	Diff. Lum.		Mp/Mn
	$Mnx10^{-6}$	$Mnx10^{-6}$ (1)	$Mpx10^{-6}$	
FD 1	-	1,17	2,54	2,2
FD 2	-	0,82	2,09	2,5
FD 3	0,51	0,52	1,55	3,0
FD 4	0,49	0,44	1,30	2,6
FD 5	0,47	0,28	0,831	1,8
FD 6	0,38	0,21	0,573	1,5
FD 7	0,23	0,17	0,434	1,9
FD 8	0,19	0,15	0,324	1,7
FD 9	0,15	0,092	0,215	1,4
FD10	0,075	0,063	0,151	2,0

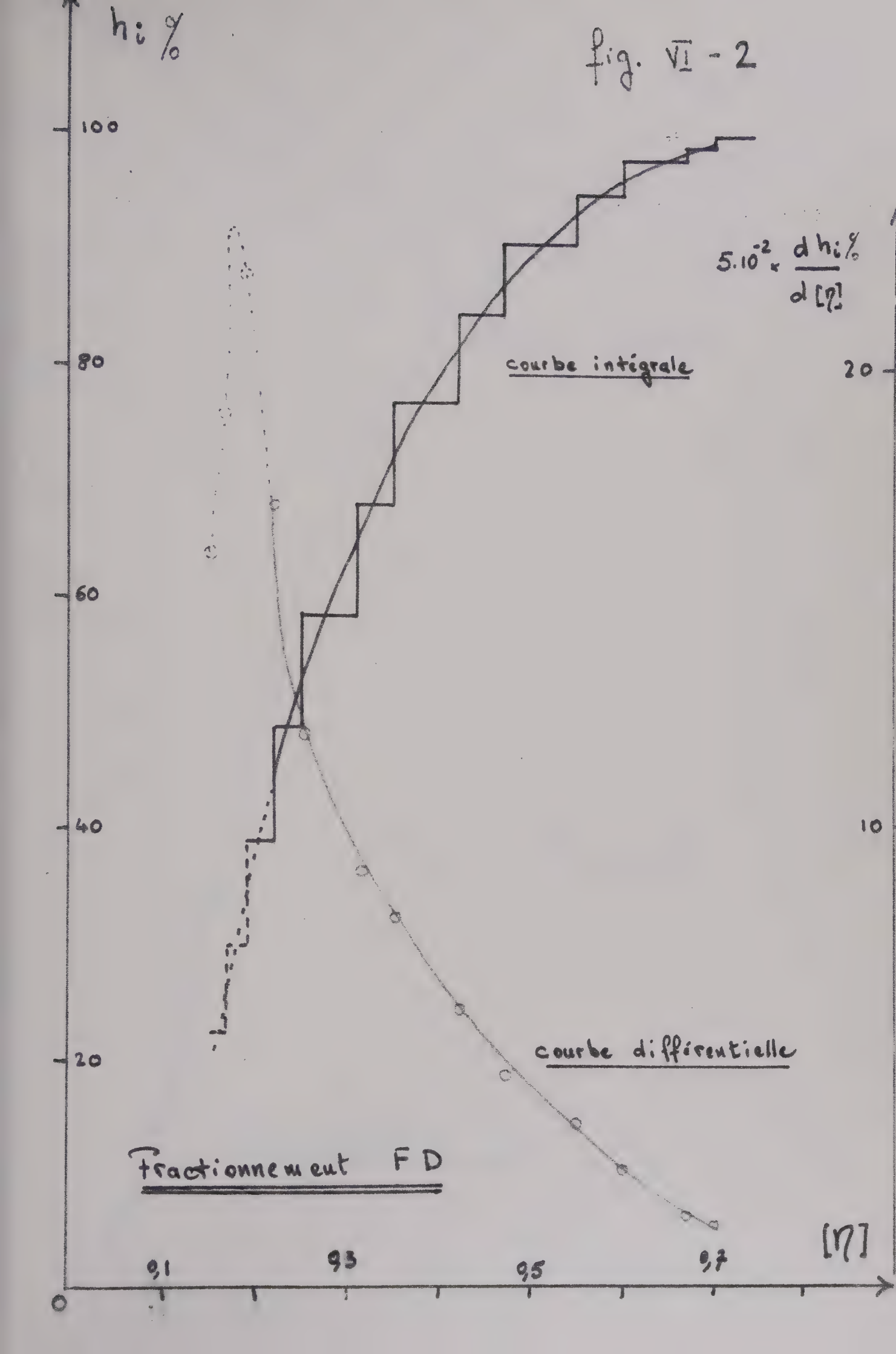
(1) sous toutes réserves (influence des branchements)

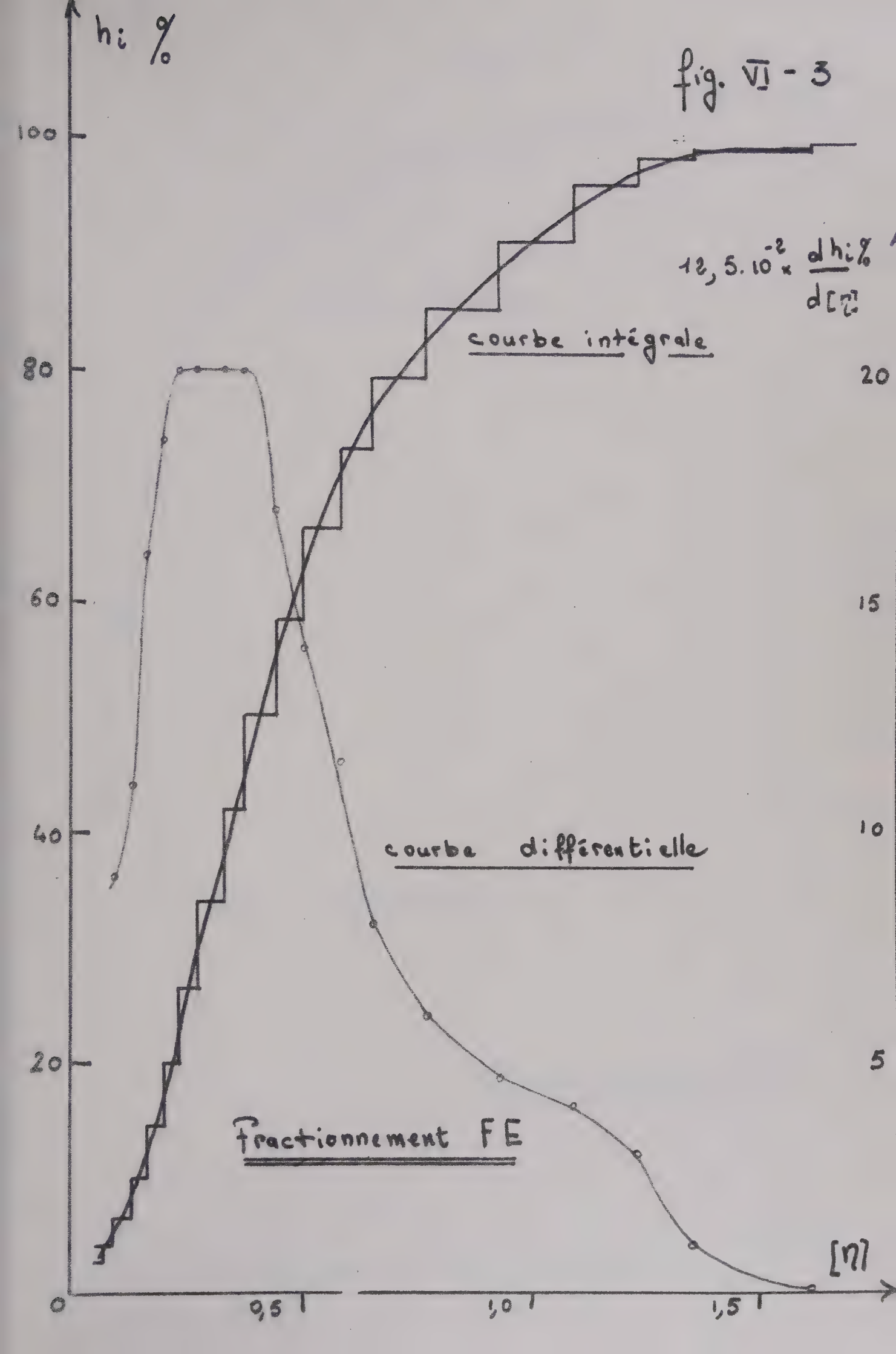
Tableau VI - 18

	G. P. C.		Diff. de la Lum.		Mp/Mn
	$Mnx10^{-6}$	$Mpx10^{-6}$	$Mnx10^{-6}$ (1)	$Mpx10^{-6}$	
FE 1	16,7	17,8	19,6	21,8	1,1
FE 2	10,4	12,2	12,6	15,5	1,2
FE 3	-	-	5,5	9,24	1,6
FE 4	-	-	3,7	6,39	1,7
FE 5	2,40	4,94	2,1	4,22	2,0
FE 6	1,17	2,95	1,2	2,68	2,2
FE 7	0,633	2,23	0,81	1,96	2,4
FE 8	0,592	1,40	0,60	1,49	2,5
FE 9	0,181	1,33	0,45	1,14	2,5
FE10	-	-	0,35	0,822	2,4
FE11	-	-	0,25	0,622	2,5
FE12	-	-	0,17	0,386	2,3
FE13	-	-	0,11	0,252	2,3
FE14	-	-	0,075	0,187	2,5

fig. VI - 1




hi %
fig. VI - 2
100
80
60
40
20
0
5.10⁻² x dhi%/d[η]
20
10
courbe intégrale
courbe différentielle
Fractionnement FD
9,1
9,3
9,5
9,7
[η]


hi %
fig. VI - 3
100
80
60
40
20
0
12,5.10⁻² × dhi%/d[η]
courbe intégrale
courbe différentielle
Fractionnement FE
20
15
10
5
[η]
0,5
1,0
1,5

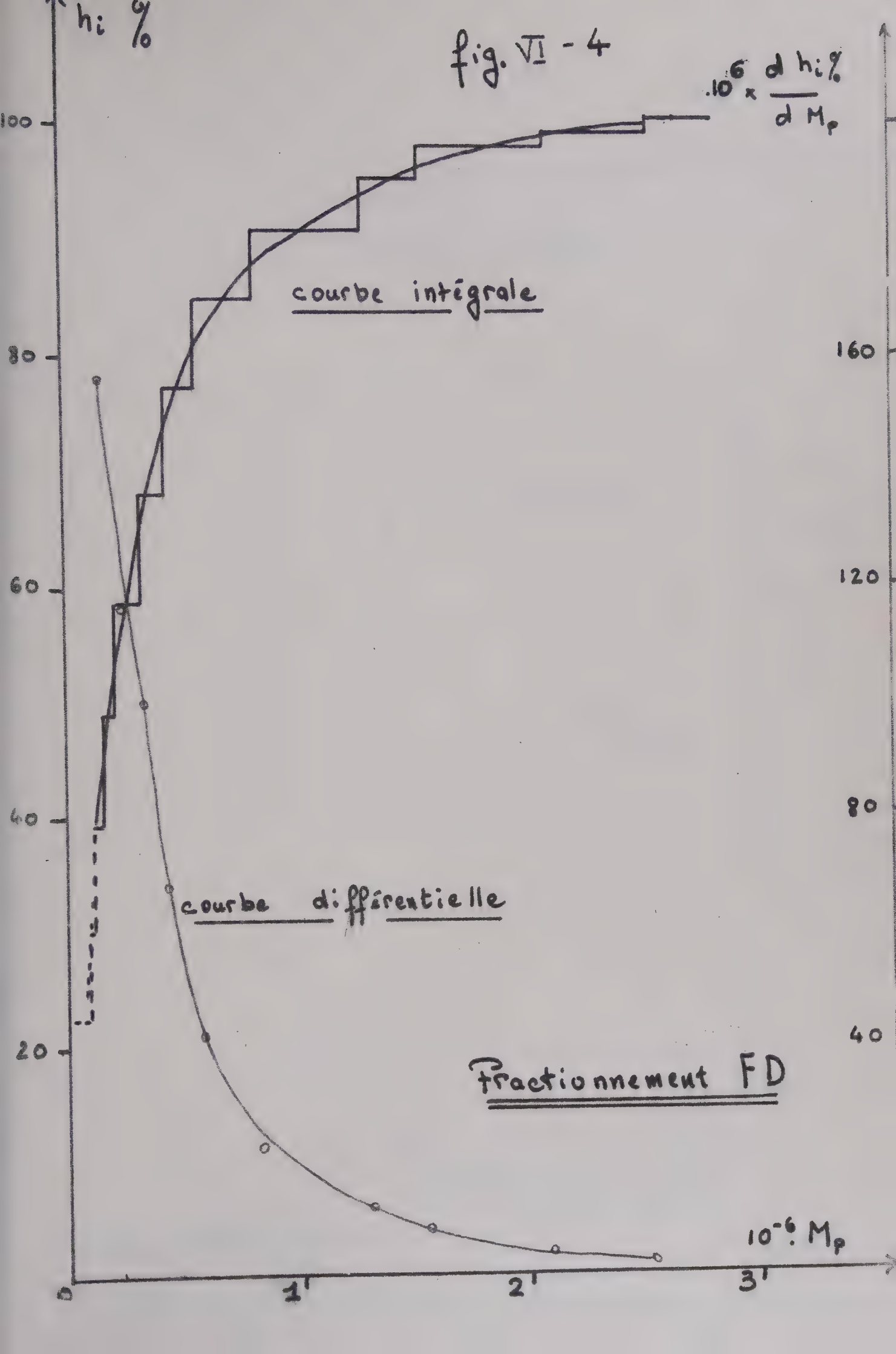
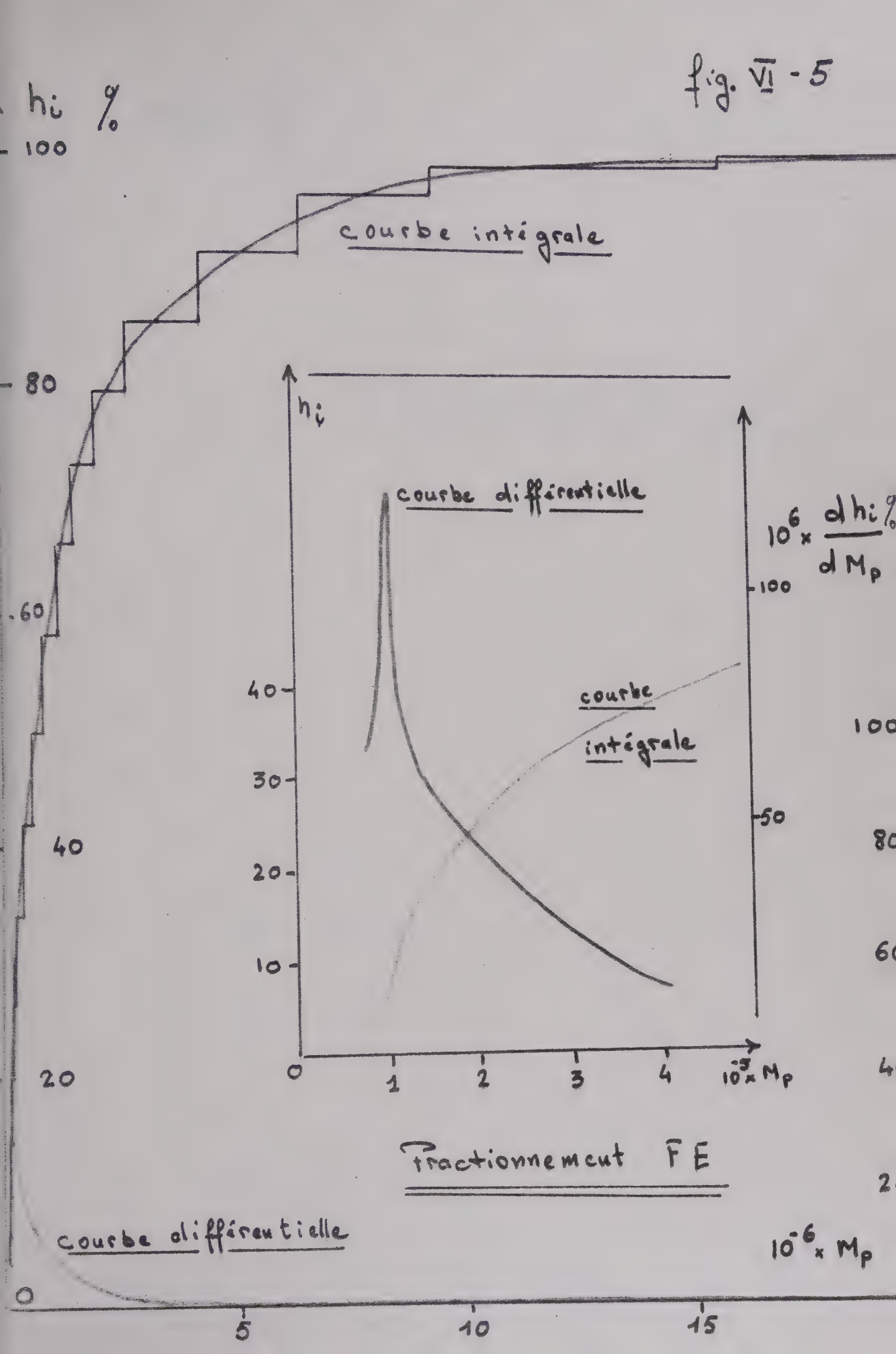


fig. VI - 4
h_i %
$10^6 \times \frac{d\, h_i\%}{d\, M_p}$
courbe intégrale
courbe différentielle
Fractionnement FD
10^{-6} M_p
100
80
60
40
20
160
120
80
40
0
1'
2'
3'

fig. VI - 5


hi %
100
80
60
40
20
courbe intégrale
courbe différentielle
hi
40
30
20
10
0
1
2
3
4
$10^{-3} \times M_p$
$10^6 \times \frac{d\,hi\,\%}{d\,M_p}$
100
50
courbe
intégrale
Fractionnement FE
courbe différentielle
$10^{-6} \times M_p$
0
5
10
15

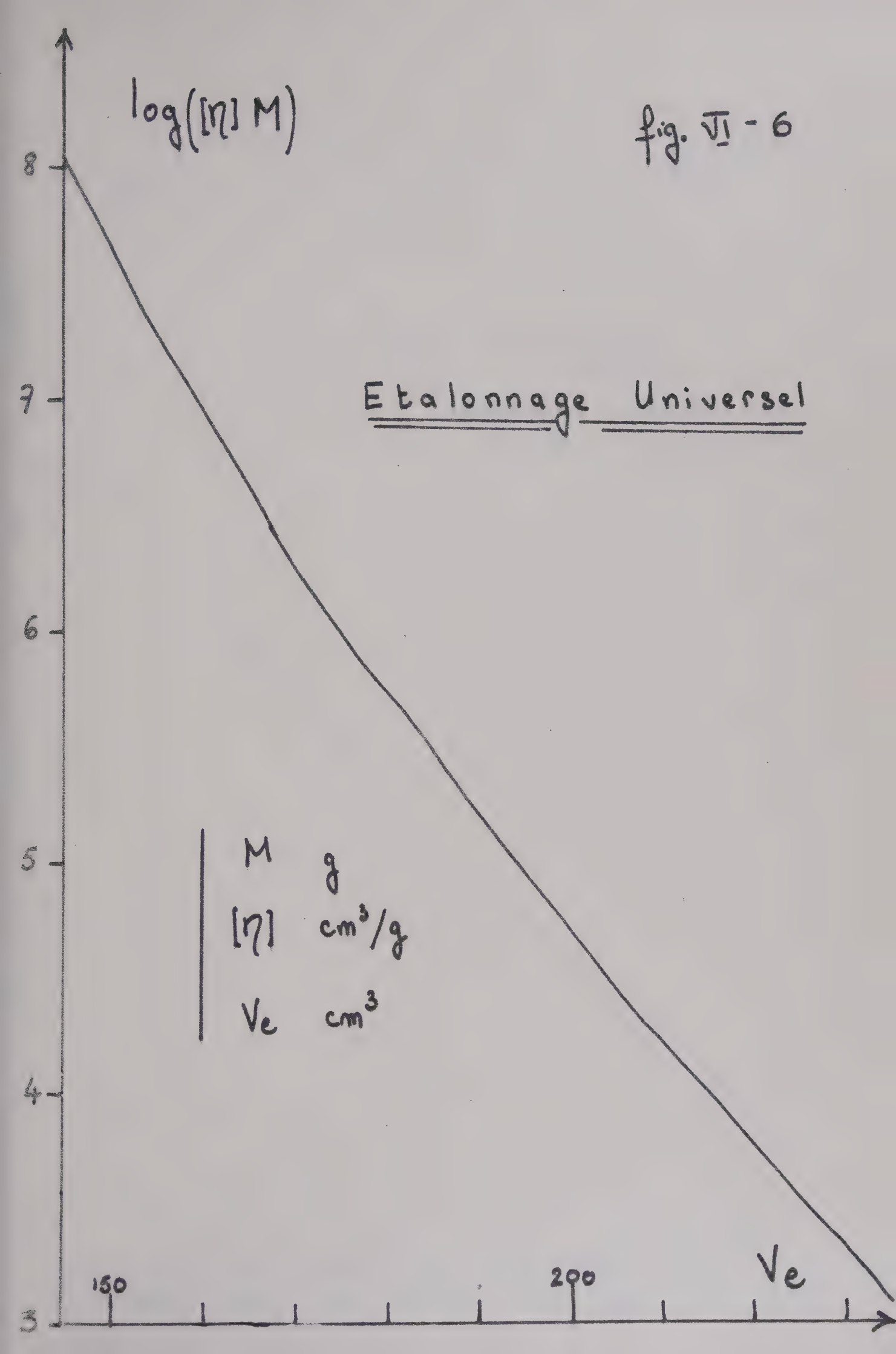

log([η] M)
fig. VI - 6
Etalonnage Universel
8
7
6
5
4
3
M g
[η] cm³/g
Ve cm³
150
200
Ve

fig. VI - 7

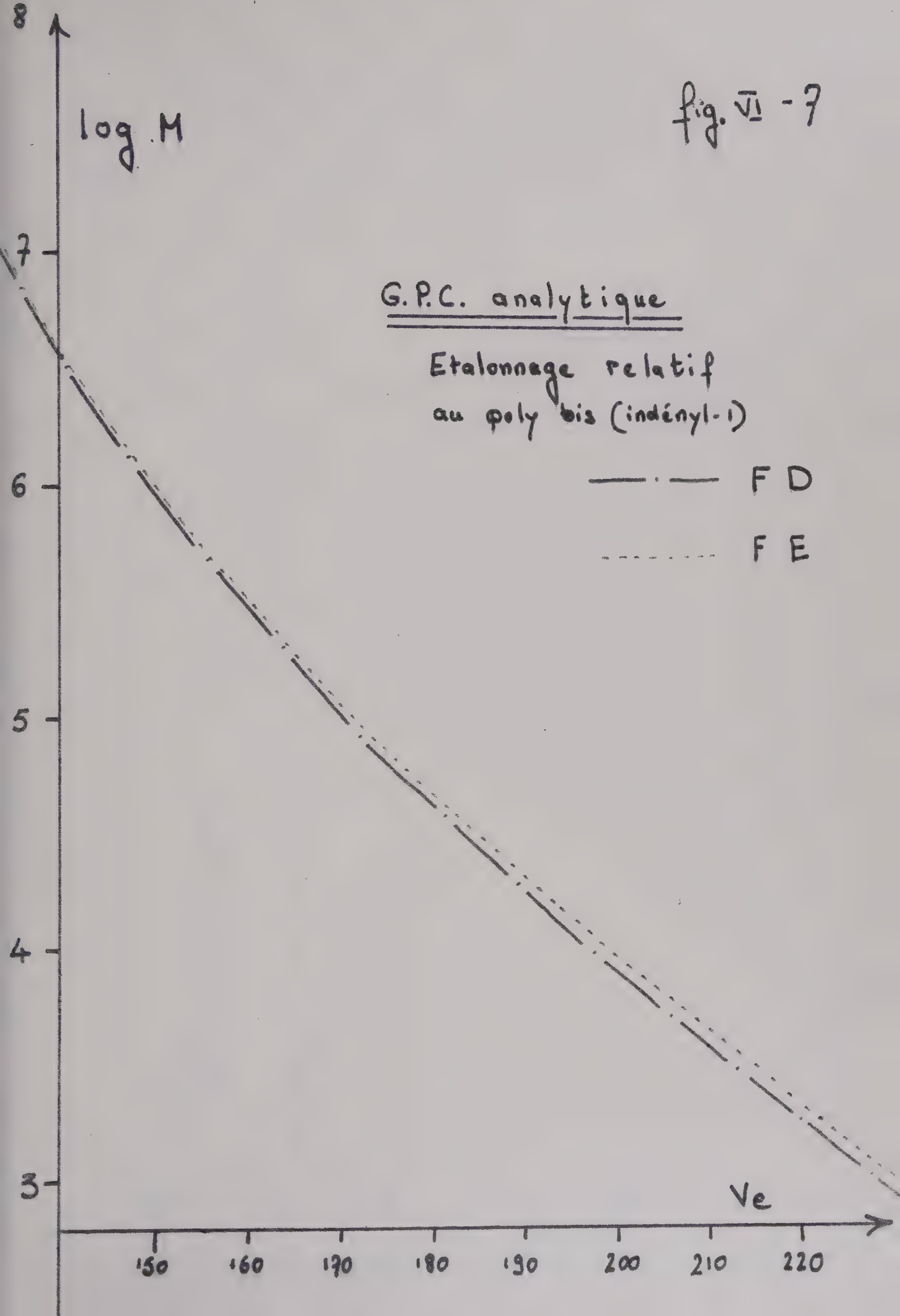

log M
8
7
6
5
4
3
G.P.C. analytique
Etalonnage relatif
au poly bis (indényl-1)
F D
F E
Ve
150
160
170
180
190
200
210
220

fig. VI - 8

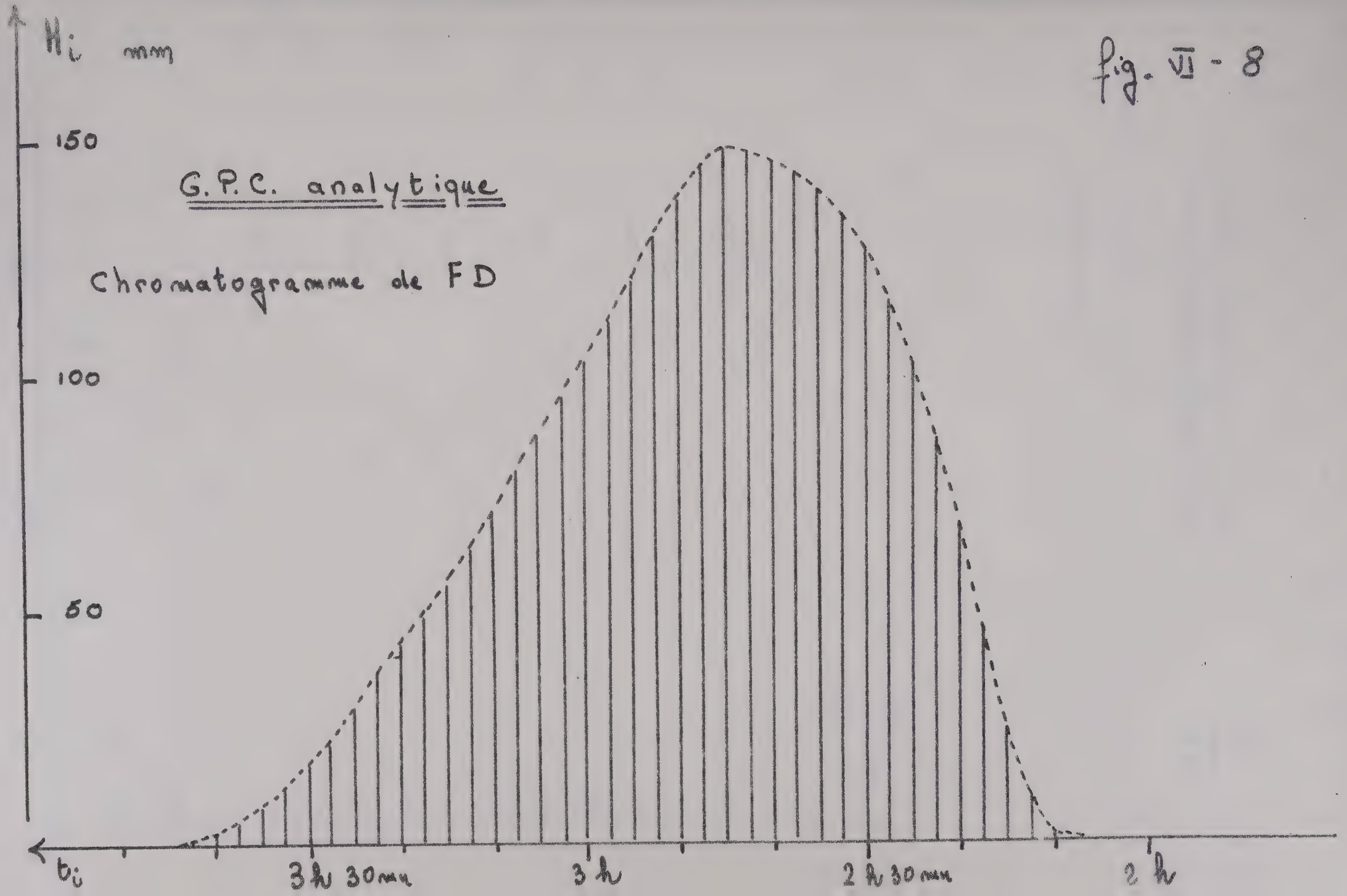

H_i mm
150
100
50
G.P.C. analytique
Chromatogramme de FD
t_i
3 h 30 mn
3 h
2 h 30 mn
2 h

fig. VI - 9

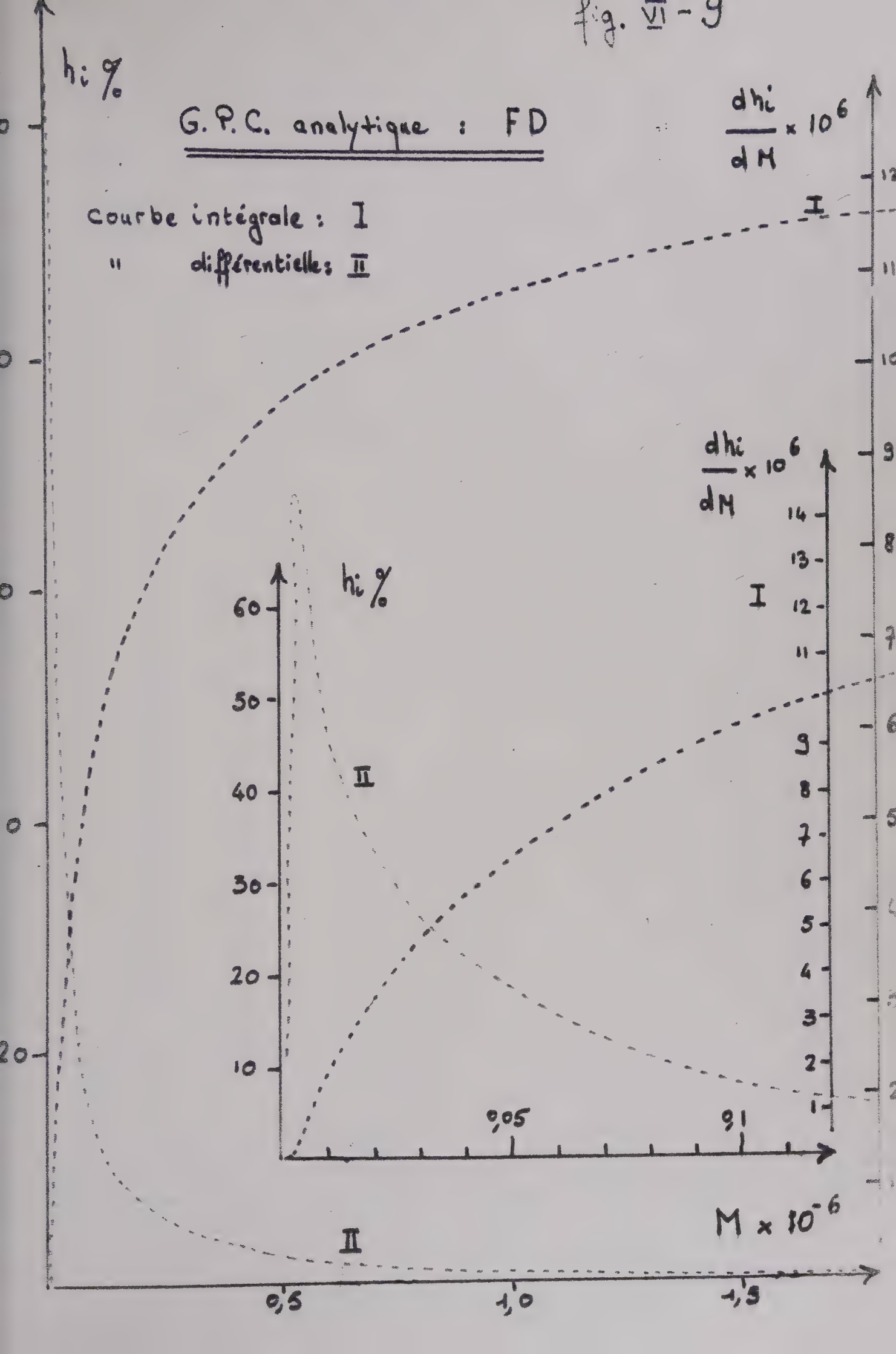
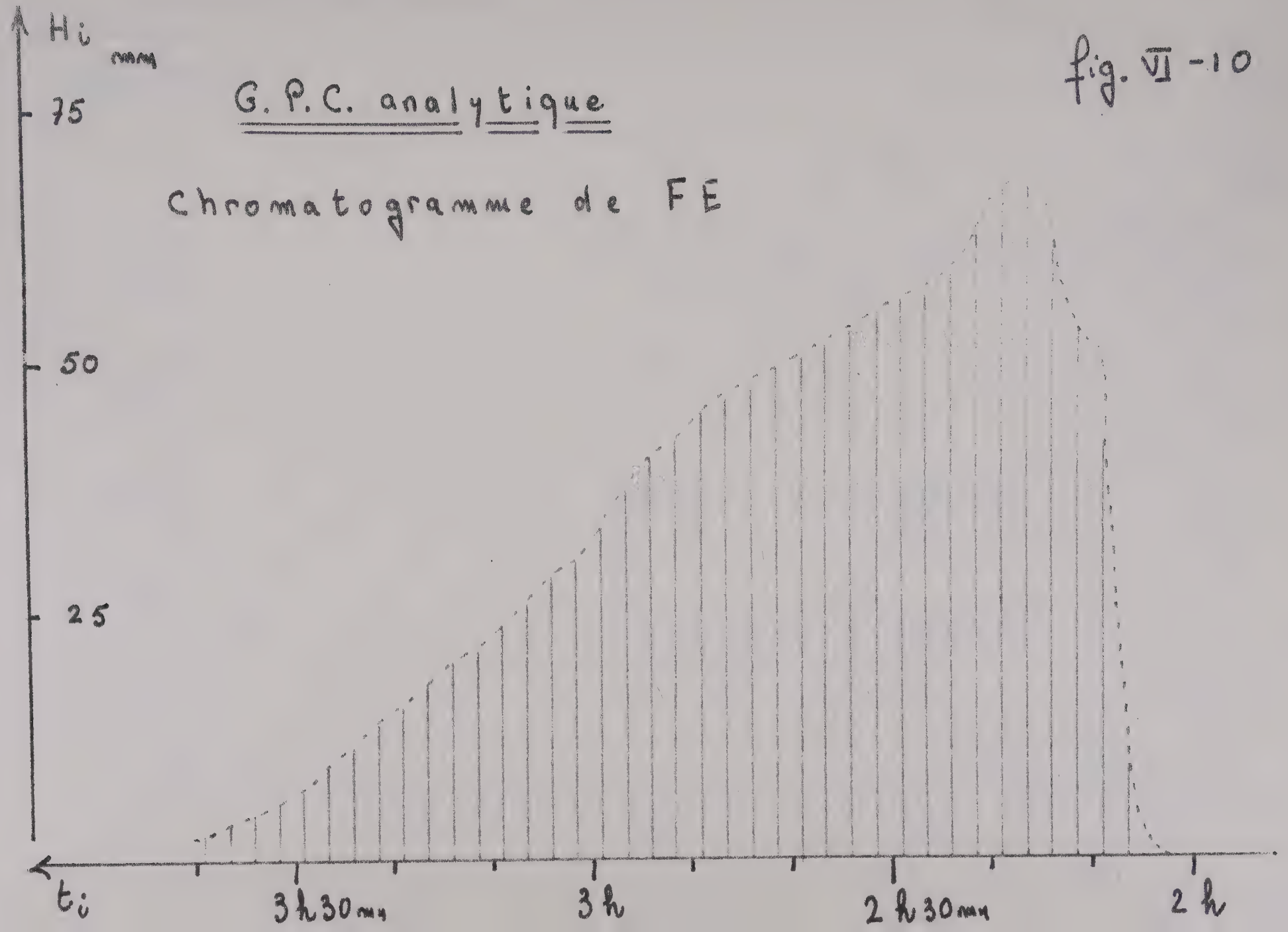

hi %
G.P.C. analytique : FD
Courbe intégrale : I
" différentielle : II
dhi/dM x 10^6
I
II
M x 10^-6
0,5
1,0
1,5
0,05
0,1

fig. VI -10

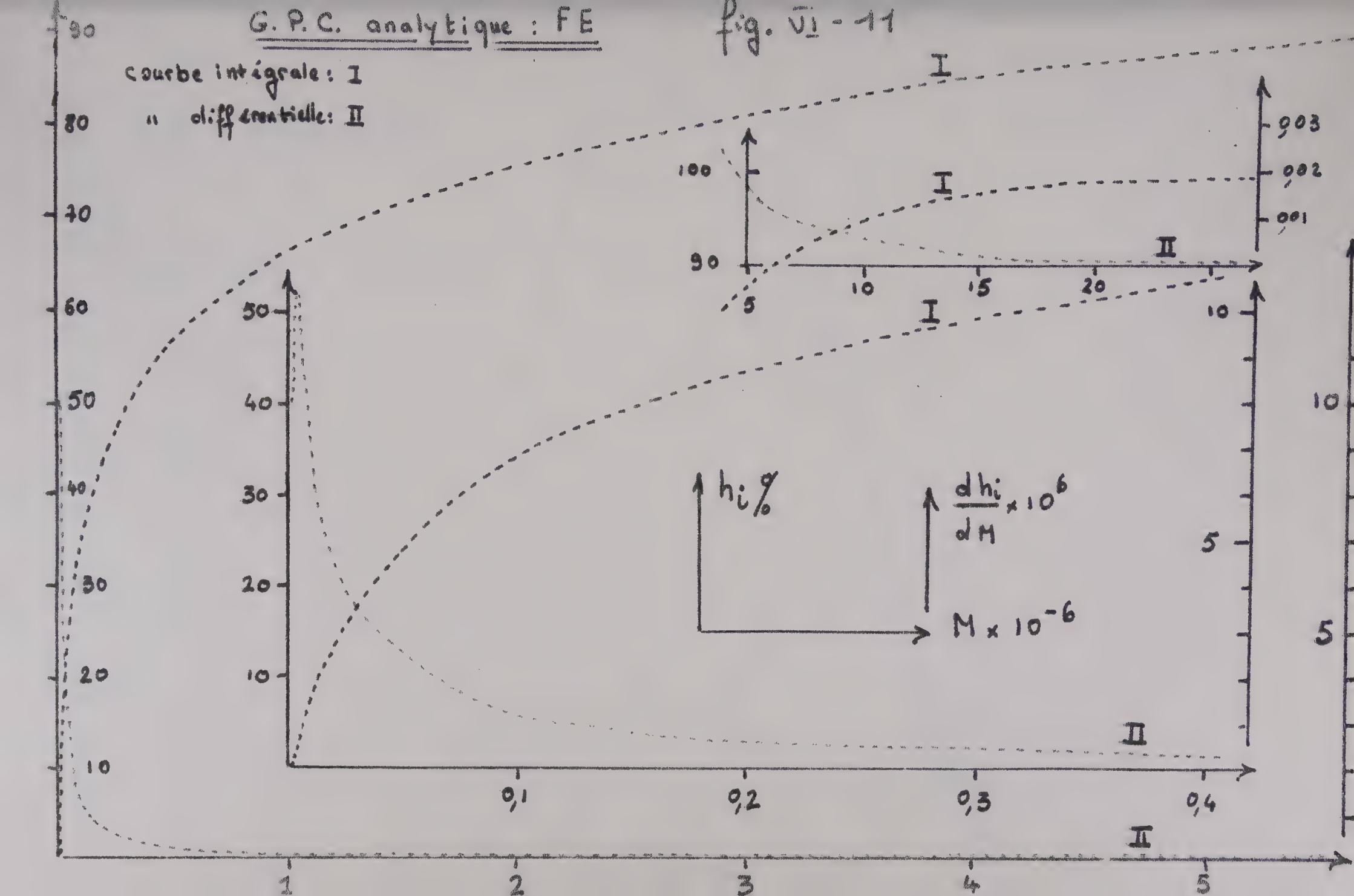

Hi mm
75
50
25
G. P. C. analytique
Chromatogramme de FE
ti
3 h 30 mn
3 h
2 h 30 mn
2 h

G.P.C. analytique : FE

fig. VI - 11

courbe intégrale : I

" différentielle : II



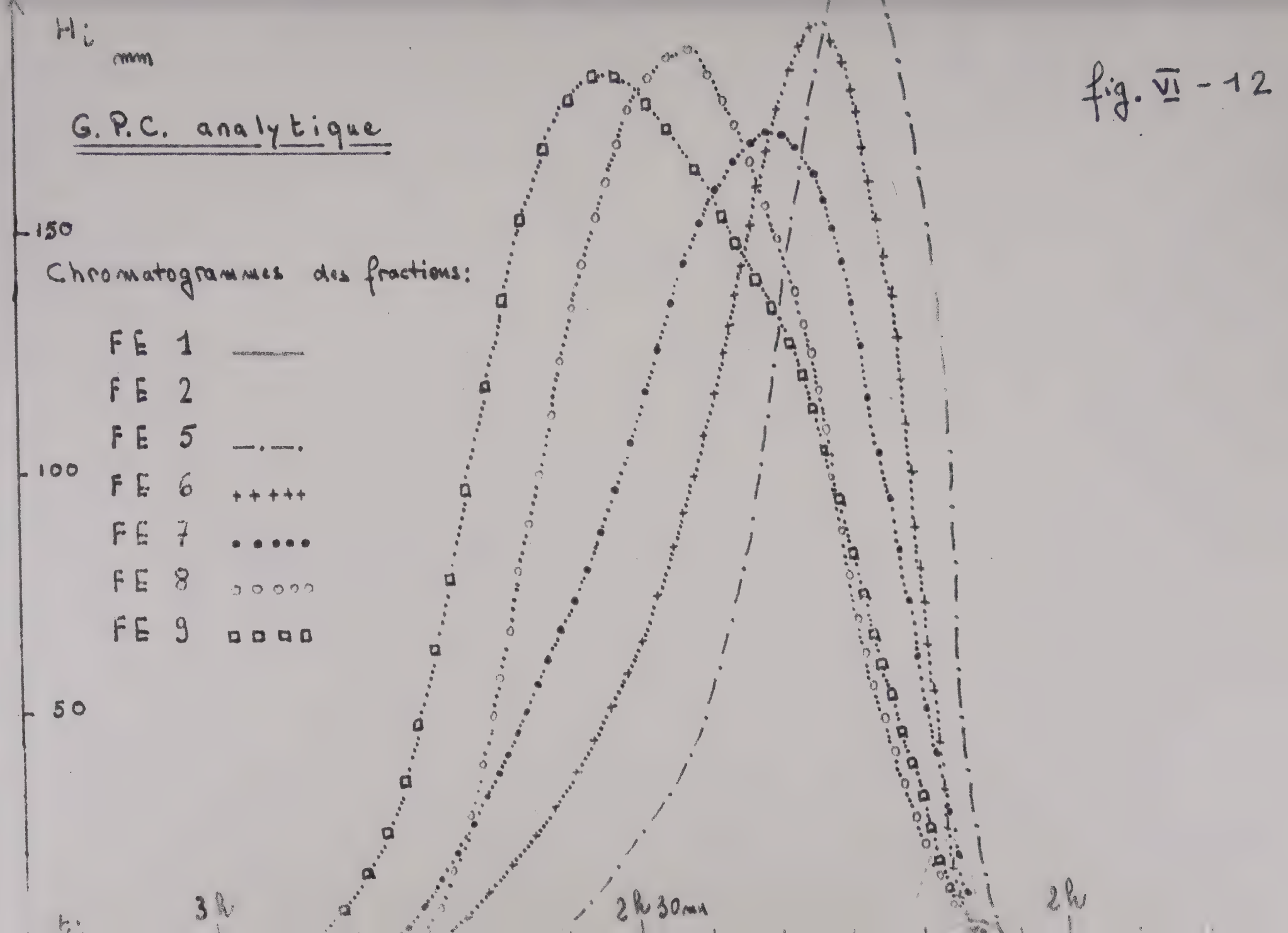

Hi mm
G.P.C. analytique
150
100
50
Chromatogrammes des fractions:
FE 1
FE 2
FE 5
FE 6
FE 7
FE 8
FE 9
3h
2h30mn
2h

fig. VI - 12

fig. VI. - 13

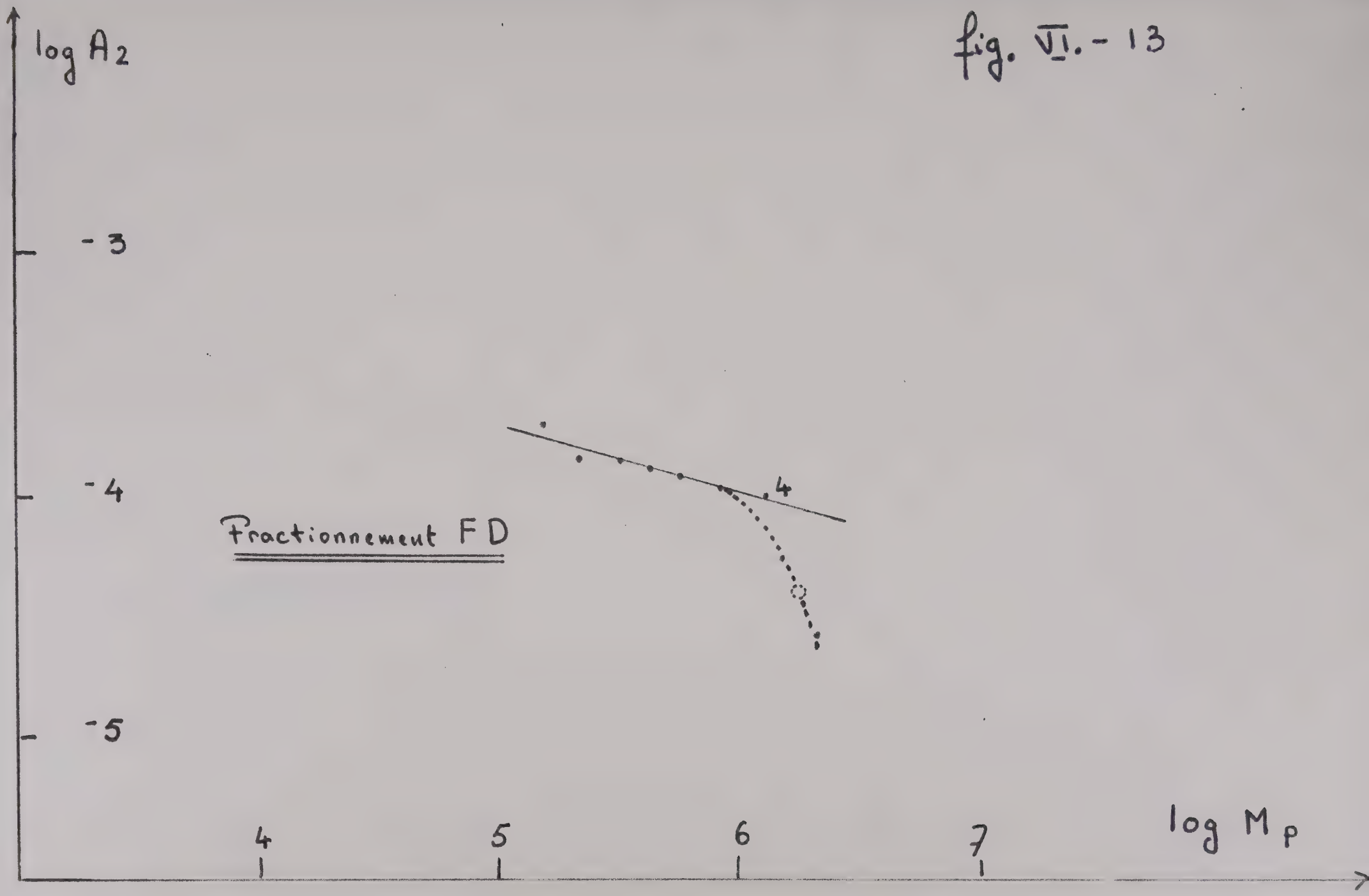
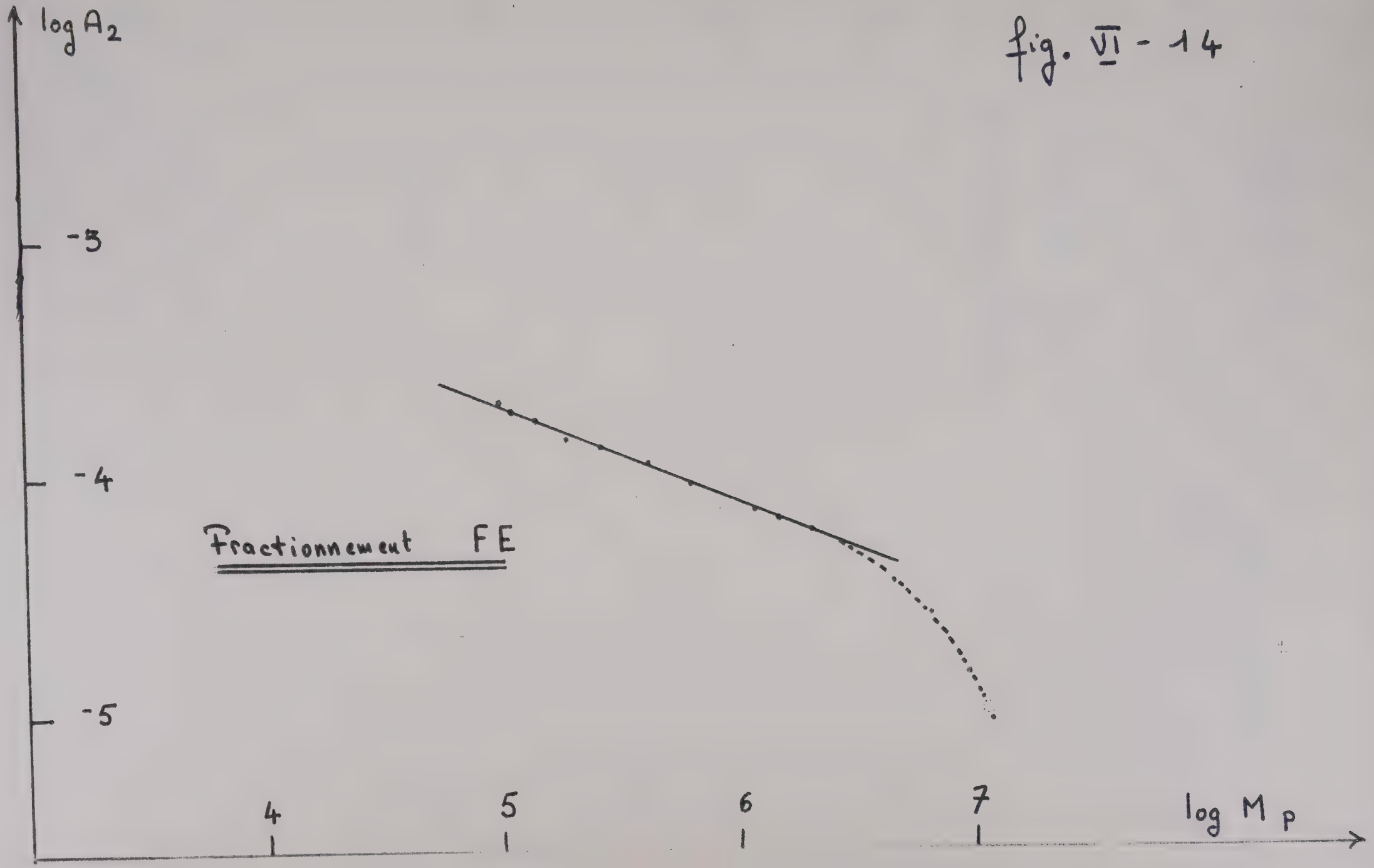


fig. VI - 14



P^{-1}_{90}

fig. VI - 15

Pelotes statistiques

$\frac{M_p}{M_a}$ = 20 5 2 1

Fractionnement FD △

" " FE ○

6

5

4

3

2

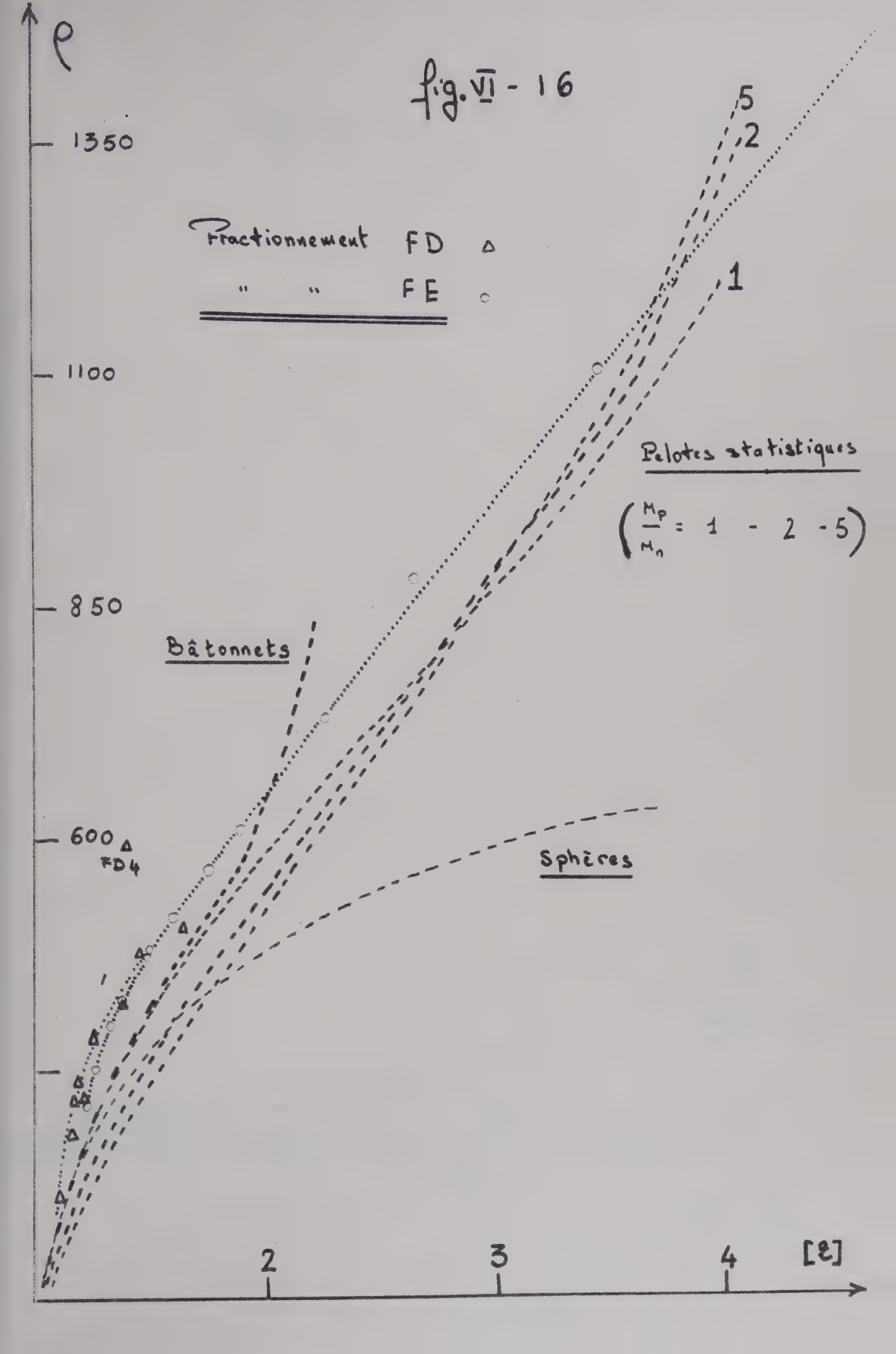
Bâtonnets

Disques

Sphères

FD4 △

2 3 4


ρ
fig. VI - 16
1350
1100
850
600
FD4
Fractionnement FD △
" " FE ○
5
2
1
Pelotes statistiques
(Mp/Mn = 1 - 2 - 5)
Bâtonnets
Sphères
2
3
4
[ℓ]

$P^{-1}(\theta)$

fig. VI - 17

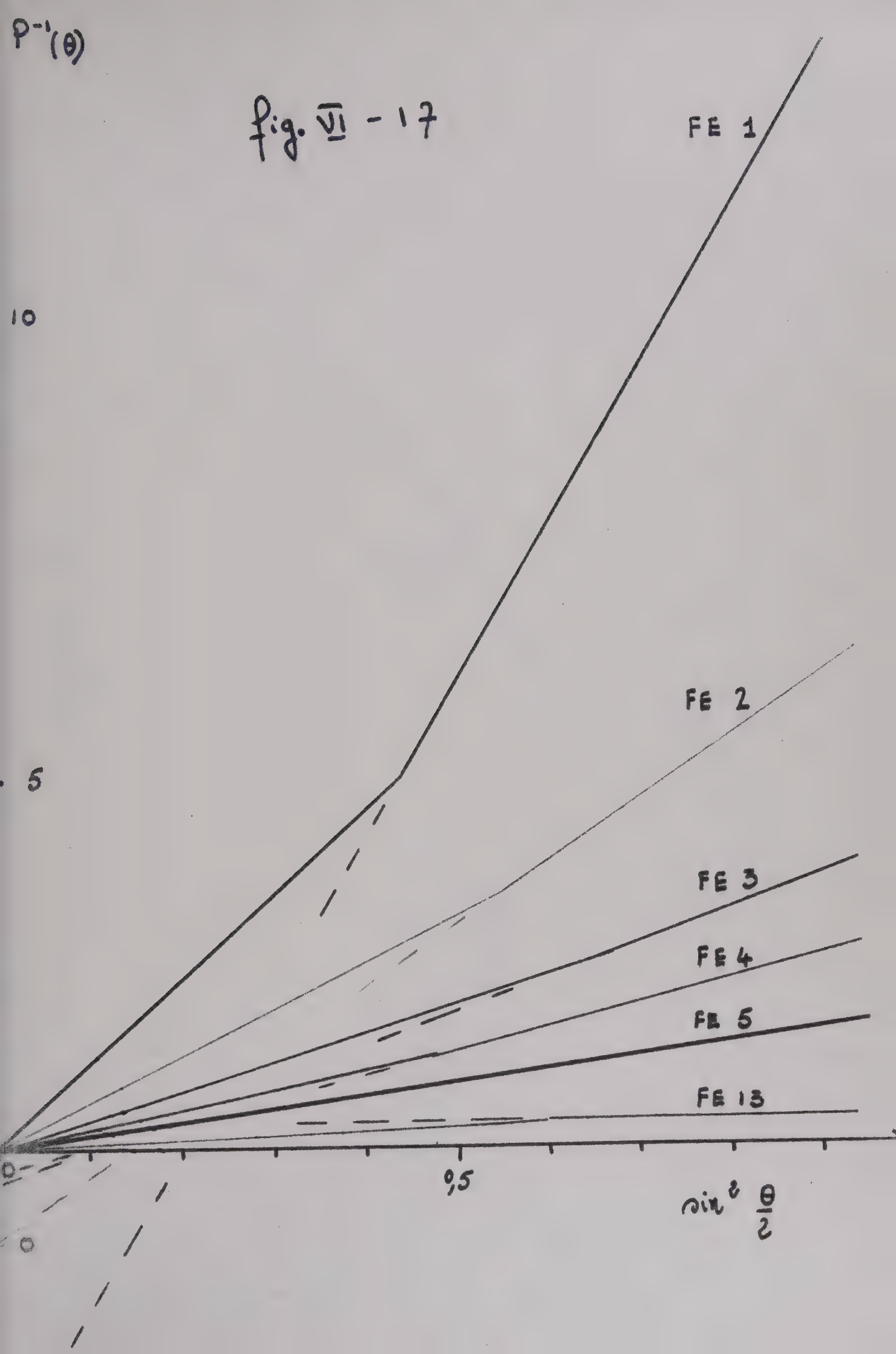


fig. VI - 18

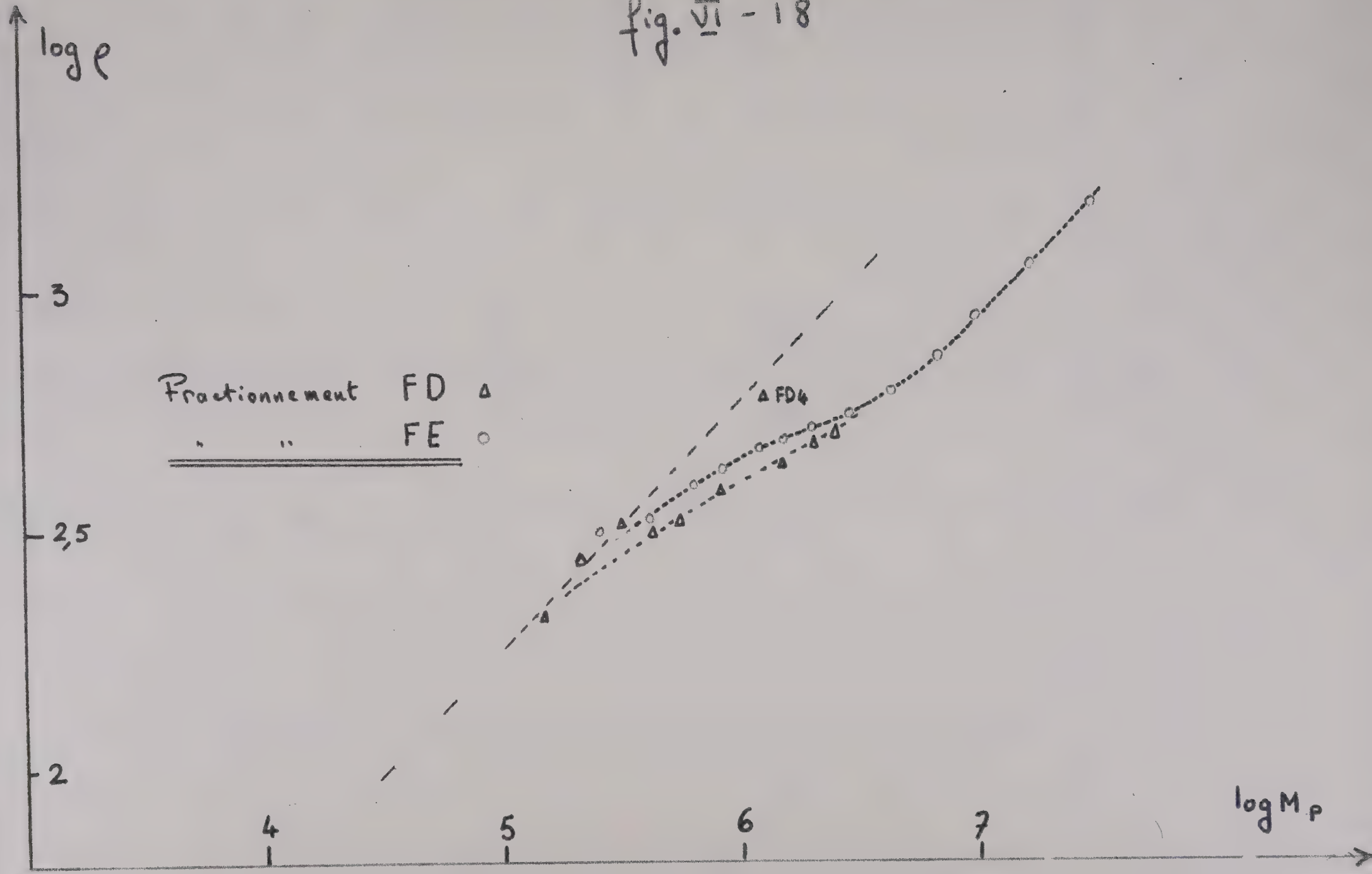


fig. VI - 19

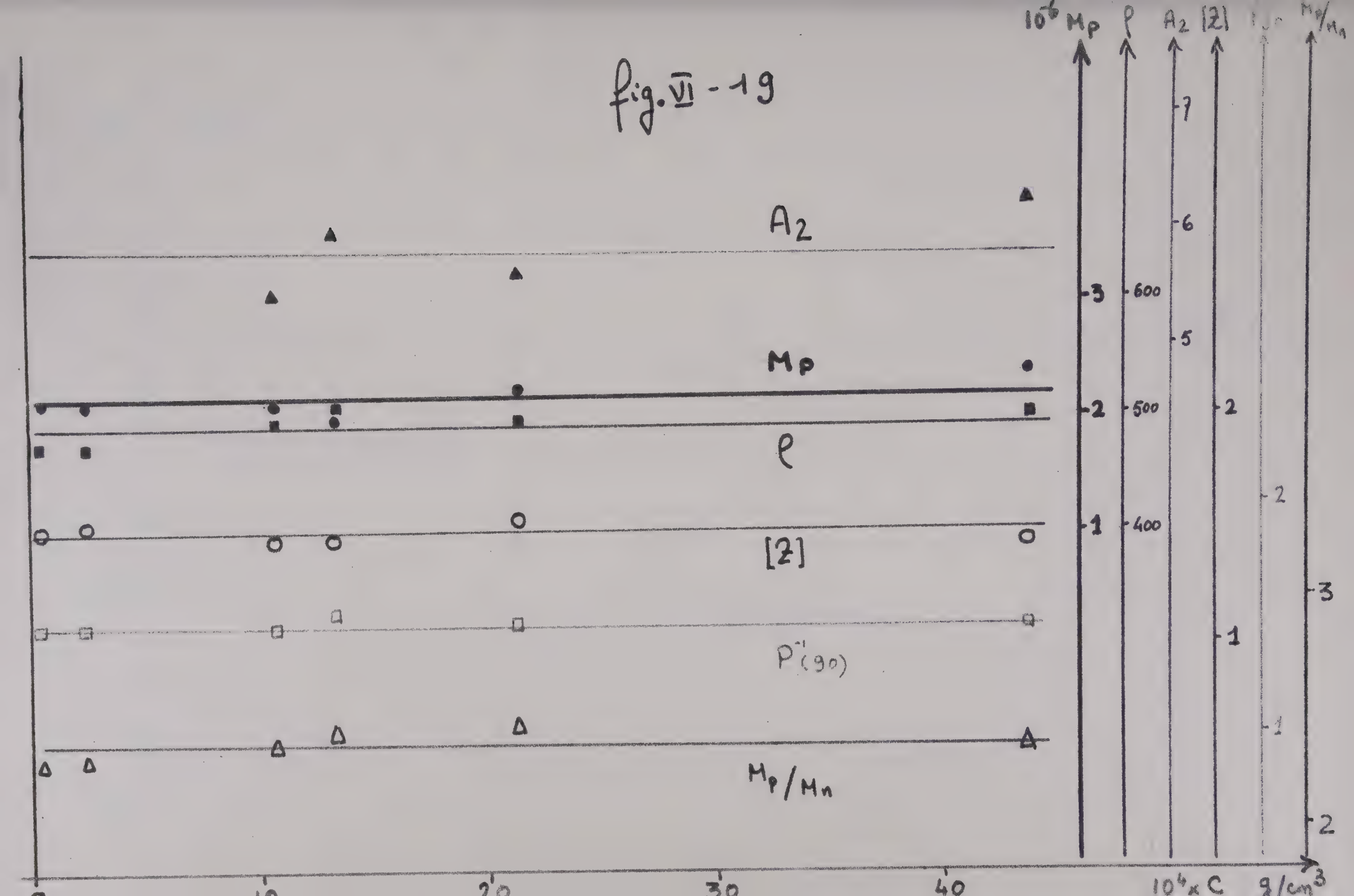

10^6 Mp
ρ
A_2
[Z]
Mp/Mn
A_2
Mp
ρ
[Z]
$P^{-1}(90)$
Mp/Mn
3
2
1
600
500
400
7
6
5
2
1
2
1
3
2
20
30
40
$10^4 \times C$ g/cm^3

fig. VI - 20

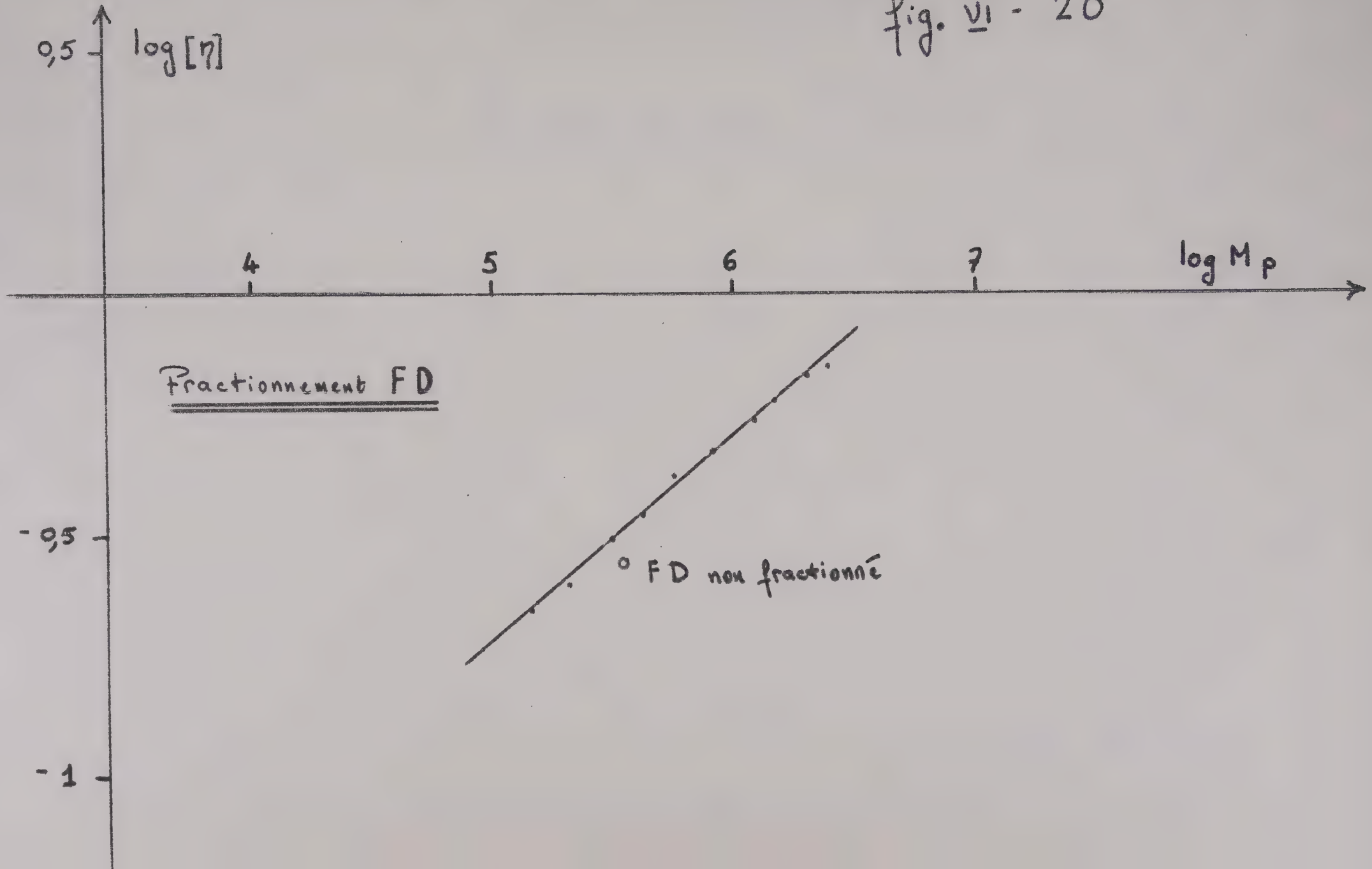


fig. VI - 20 bis

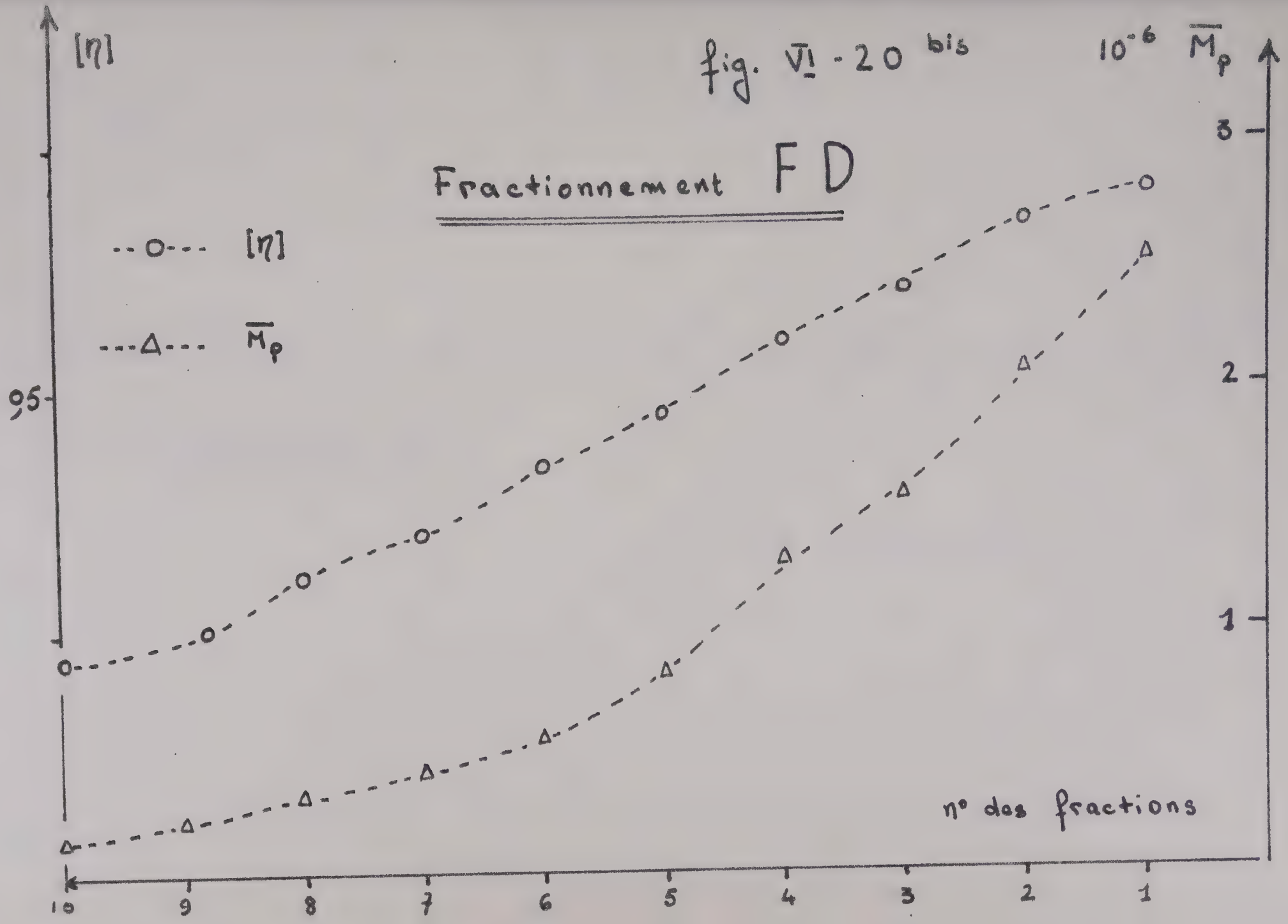

Fractionnement FD
[η]
$\overline{M}_p$
10^{-6}
--o--- [η]
---Δ--- $\overline{M}_p$
95
0
3
2
1
n° des fractions
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1

fig. VI - 21

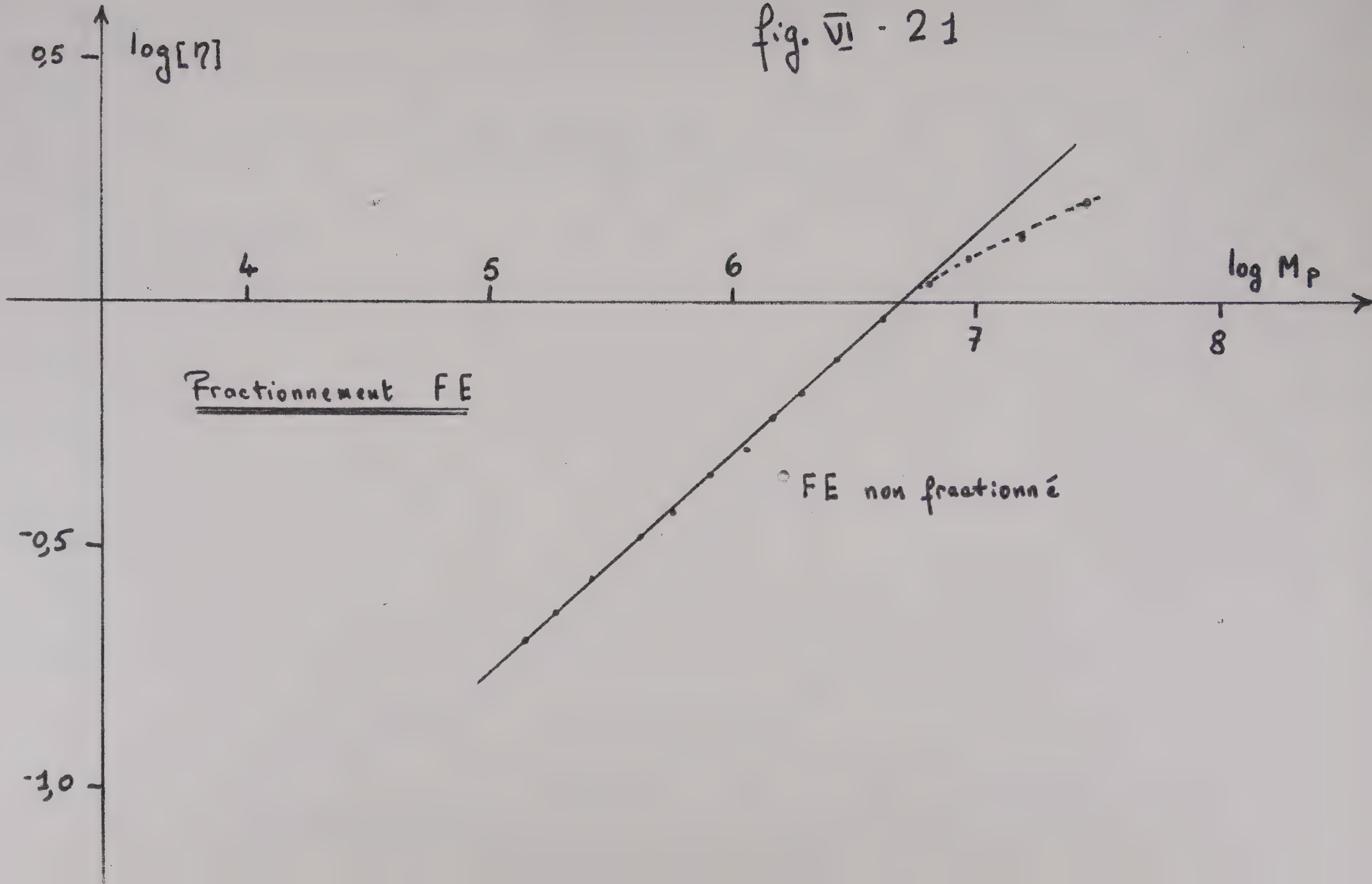

0,5
log [η]
4
5
6
7
8
log Mp
Fractionnement FE
FE non fractionné
-0,5
-1,0

fig. VI - 21 bis

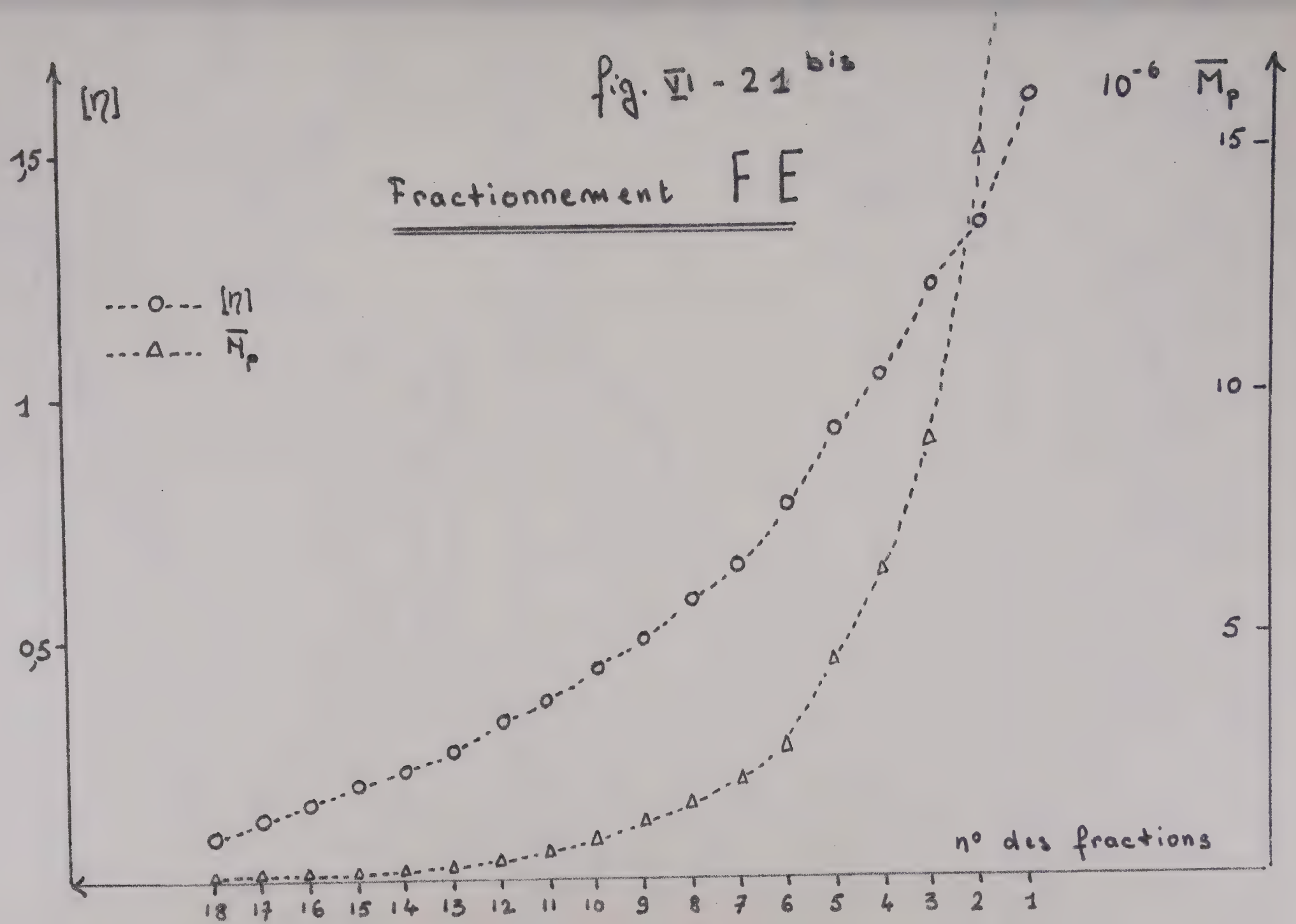

Fractionnement FE
[η]
1,5
1
0,5
--- o --- [η]
--- Δ --- $\overline{M}_p$
10^{-6} $\overline{M}_p$
15
10
5
n° des fractions
18 17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1

fig. VI - 22

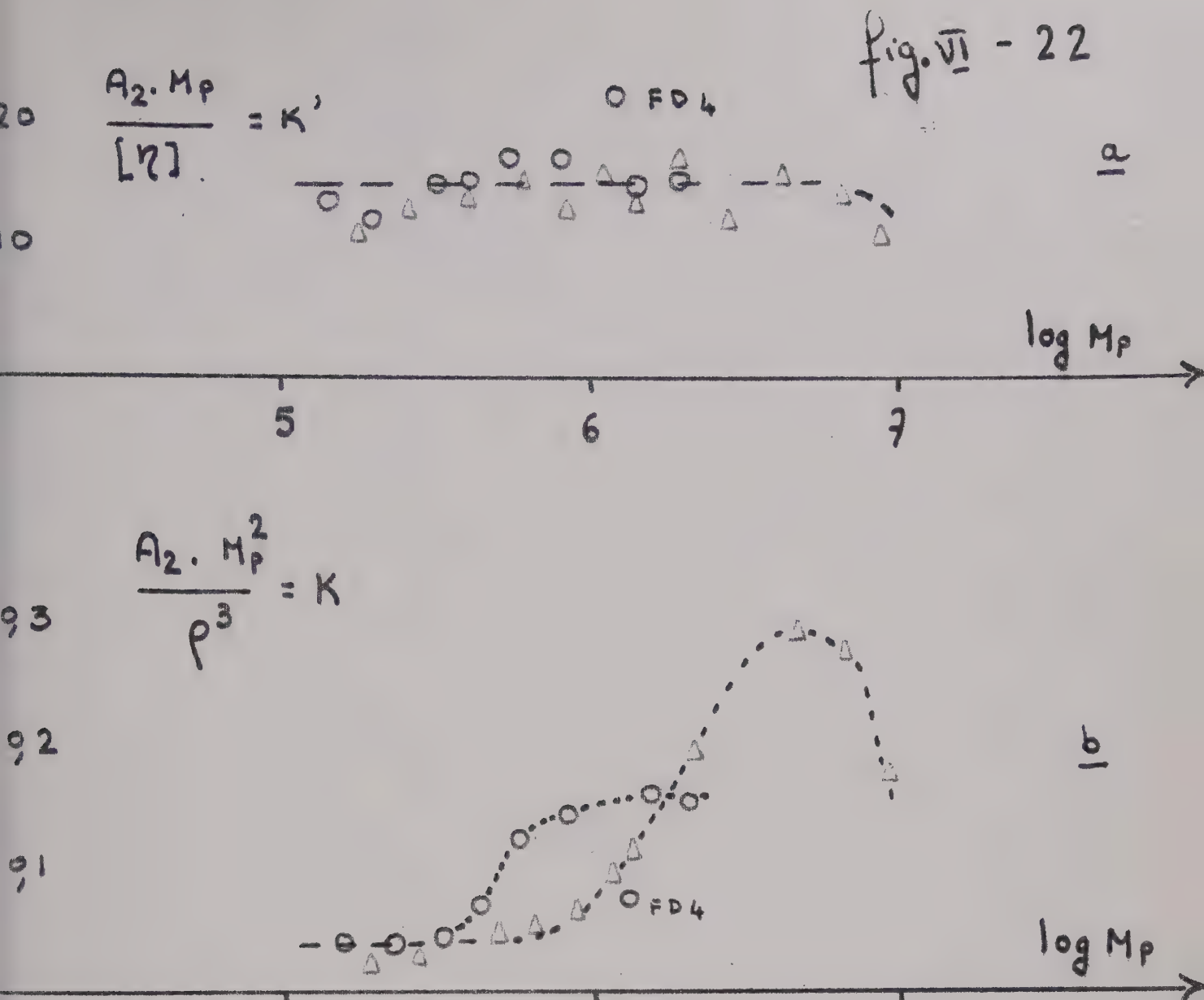
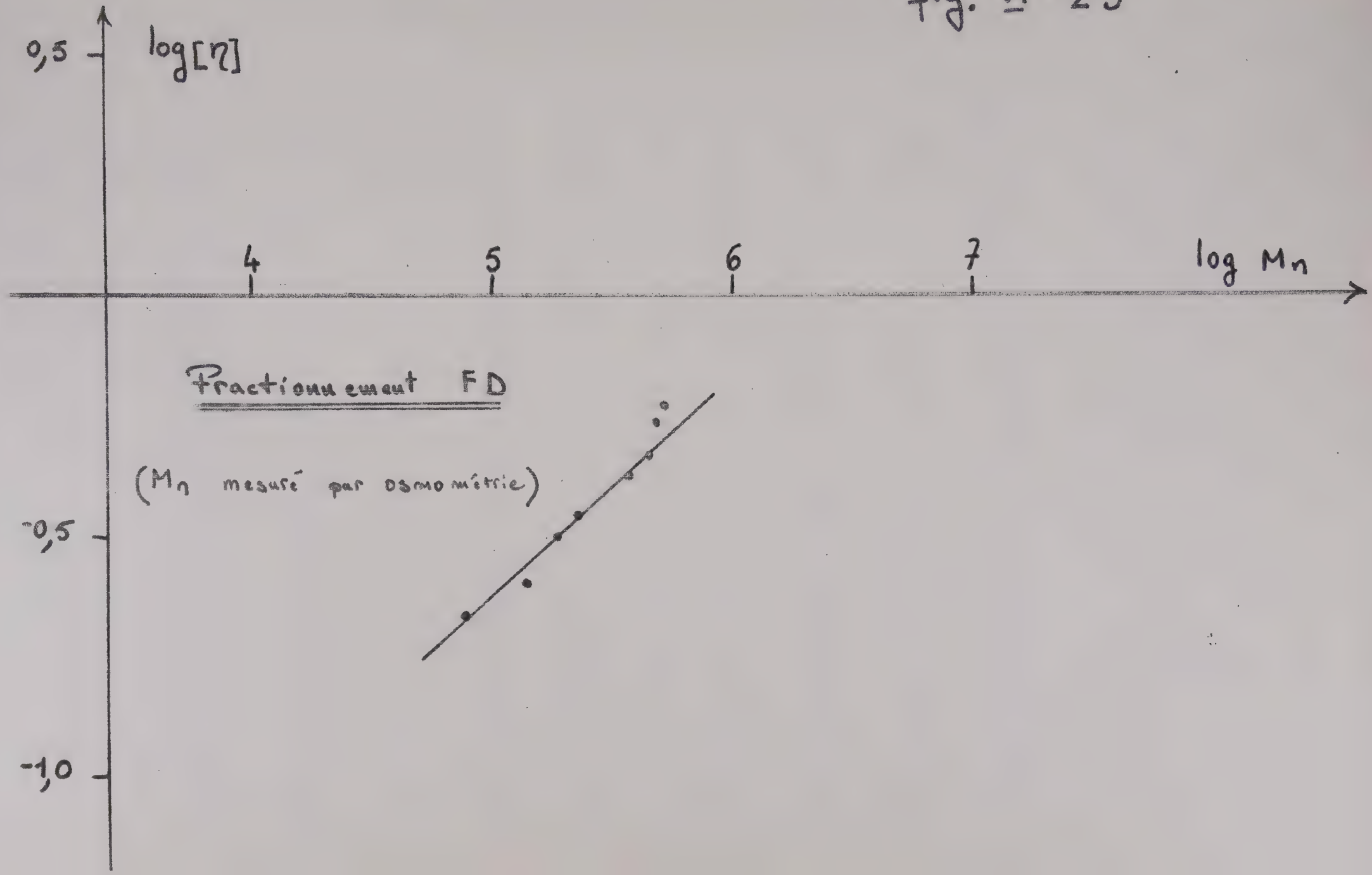

$\frac{A_2 . M_p}{[\eta]} = K'$
FD4
a
log Mp
5
6
7
$\frac{A_2 . M_p^2}{\rho^3} = K$
b
log Mp
FD4
Fractionnement FD ○
" " FE △
$\frac{[\eta] . M_p}{\rho^3} = \frac{K}{K'}$
c
log Mp
FD4

fig. VI - 23


0,5
log [η]
4
5
6
7
log Mn
Fractionnement FD
(Mn mesuré par osmométrie)
-0,5
-1,0

VII. ETUDE THERMIQUE

Nous avons réalisé les thermogrammes d'Analyse Thermique Différentielle (ATD) de nos échantillons. Dans tous les cas, nous avons opéré sous circulation d'azote.

Le thermogramme de FD, figure VII-1, fait apparaître un massif de changement réversible de structures de part et d'autre de 0°C.

Nous avons éliminé l'hypothèse que les pics enregistrés soient dus à la présence de traces de solvant en prétraitant l'échantillon à 120° dans l'appareil même, pendant 15 mn.

Un prétraitement à 275°C ne modifie pas sensiblement les pics enregistrés dans cette zone.

On enregistre ensuite un pic exothermique entre 200 - 260°C.

Ce pic par contre disparaît si après montée jusqu'à 300°C, on enregistre à nouveau le thermogramme de l'échantillon (cf. figure VII-2).

Nous avons alors repris l'échantillon FD à l'éthanol bouillant, dans lequel le monomère est soluble, contrairement au polymère, afin d'en éliminer d'éventuelles traces.

Dans ces conditions, le thermogramme présente exactement le même pic exothermique.

Il doit donc être attribué aux doubles liaisons résiduelles du poly bis (indényl - 1) donnant lieu à une post-polymérisation amorcée thermiquement (de type radicalaire).

La suppression du pic de post-polymérisation permet de mettre en évidence lors du deuxième passage un changement de pente notable à 155°C. Nous pensons pouvoir attribuer cette modification au Point de Transition du polymère

Nous obtenons enfin (figure VII-1) un massif de fusion-dégradation à partir de 345°C.

Le sommet du premier pic, à 370°C, peut être attribué en première hypothèse à une fusion seule.

Cette valeur plus élevée que celle trouvée par MARECHAL, soit environ 320°C au microscope à platine chauffante, s'explique par la différence même des techniques, puisque en opérant sous azote (ATD), nous éliminons l'oxydation du polymère.

Toutefois, cette hypothèse devra être vérifiée par une mesure d'Analyse Thermique Gravimétrique (ATG).

L'étude des fractions FD confirme les résultats précédents.

Le premier pic de fusion-dégradation reste proche de 370°C et le Point de Transition se retrouve toujours à 155 - 160°C.

L'échantillon FE (figure VII-3) présente les mêmes caractéristiques que FD, mis à part la disparition du pic de post-polymérisation.

Les premières fractions de FE sont également dépourvues de ce pic exothermique.

Il commence à être perceptible à partir de FE10, et présente une ampleur comparable à celle des fractions FD à partir de FE15.

On peut donc conclure que les doubles liaisons résiduelles, présentes dans toutes les fractions de FD, disparaissent dans les fractions de FE de masses molaires élevées.

Nous résumons ci-dessous les résultats détaillés plus haut :

- - 25°C à + 25°C..... Changement de structures
- 155°C - 160°C..... Point de Transition
- 200°C à 260°C..... Post-polymérisation
- 345°C à ... . Fusion-dégradation

fig. VII - 1

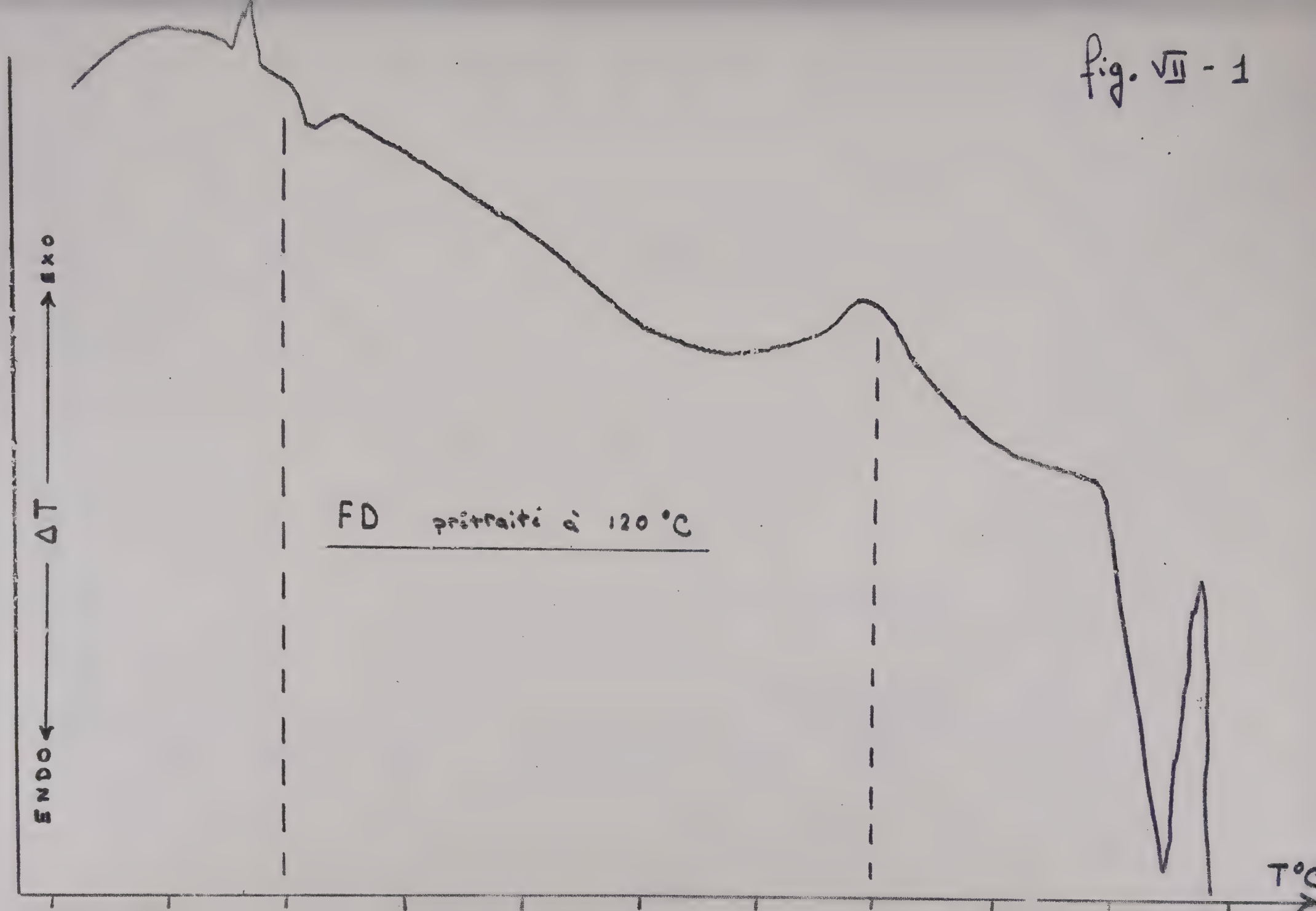


fig. VII - 2

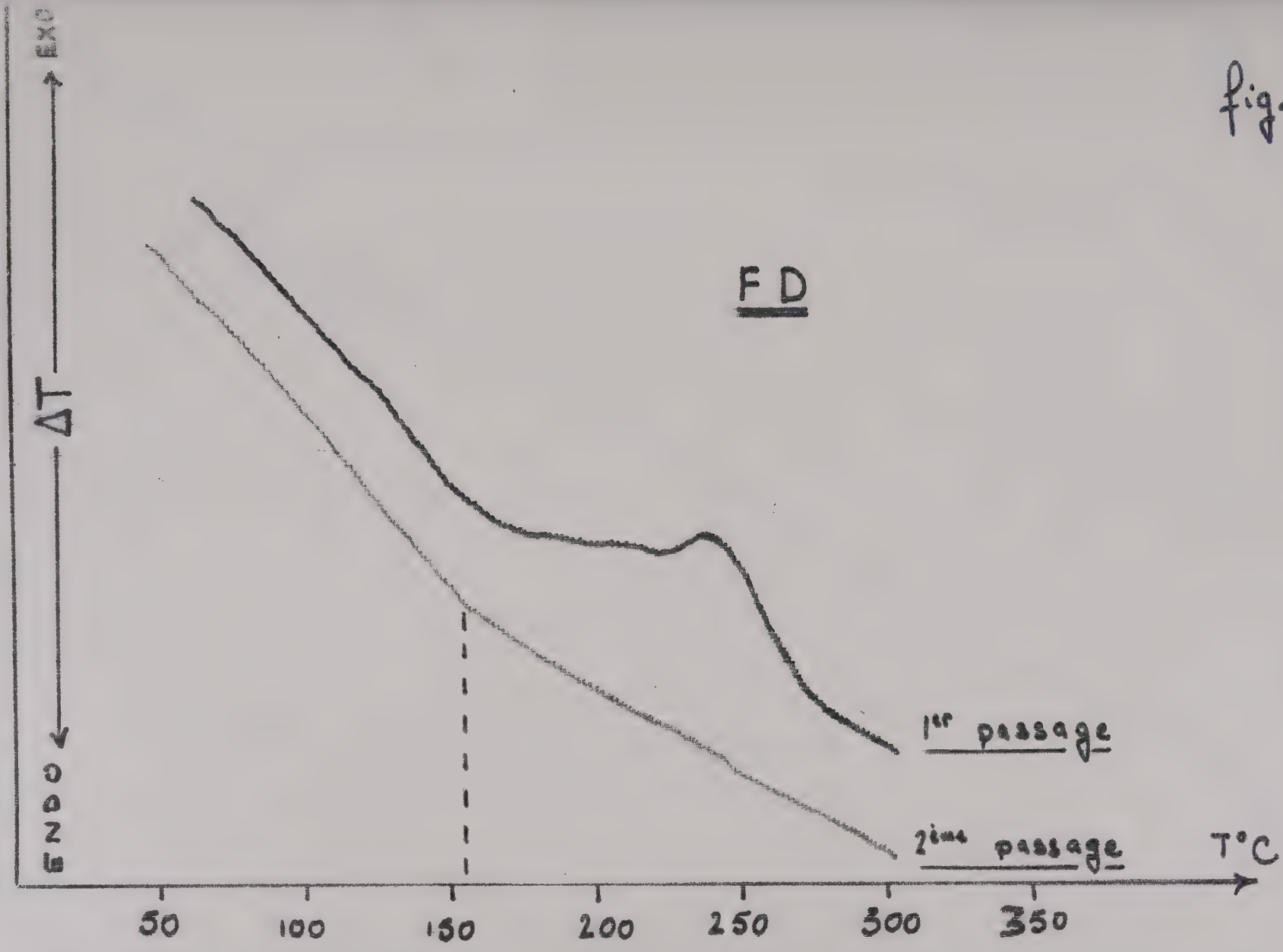
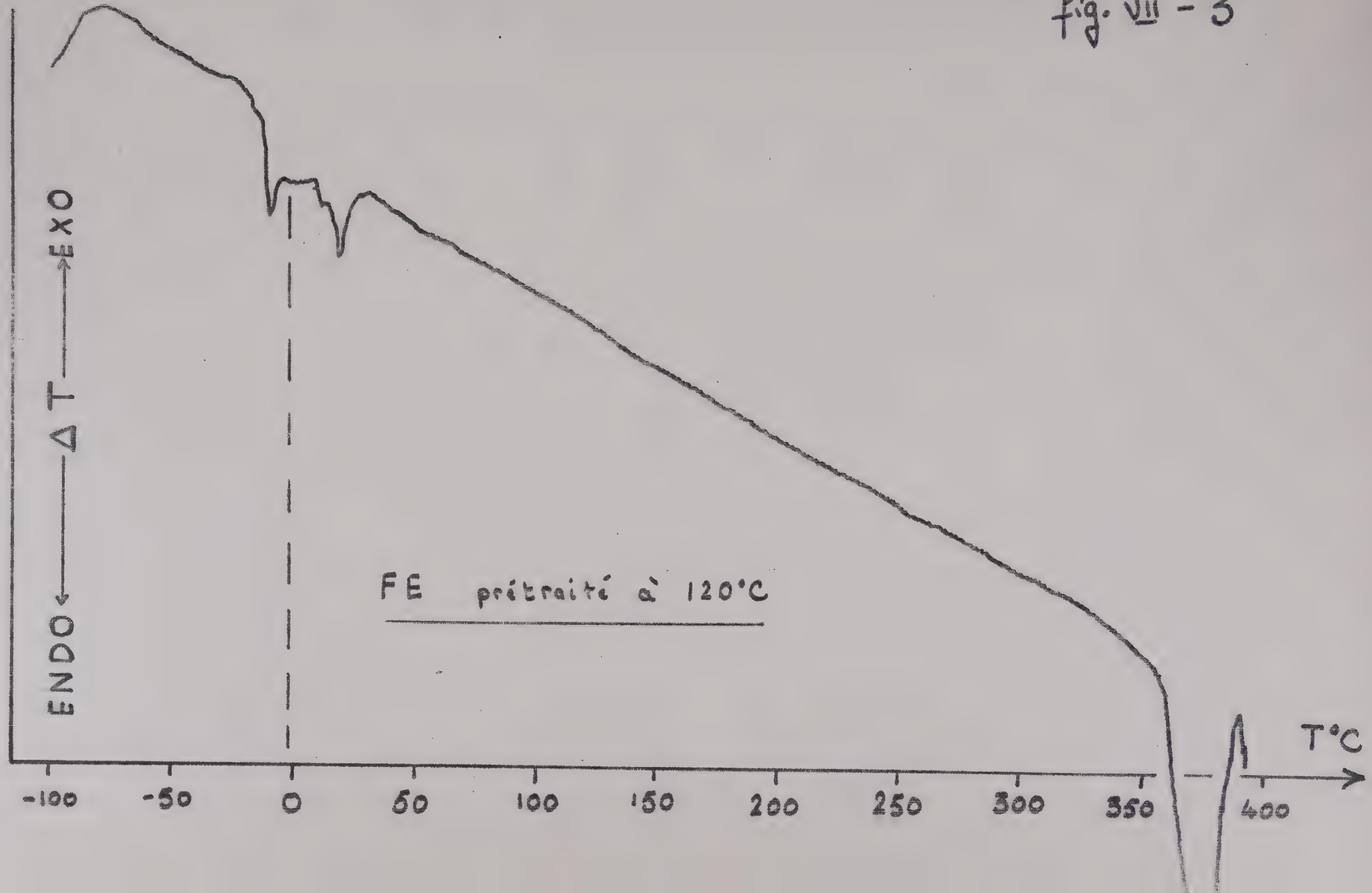

FD
EXO
ΔT
ENDO
1er passage
2ième passage
T°C
50
100
150
200
250
300
350

fig. VIII - 3


ENDO ← ΔT → EXO
FE prétraité à 120°C
-100
-50
0
50
100
150
200
250
300
350
400
T°C

VIII. DISCUSSION GENERALE DES RESULTATS

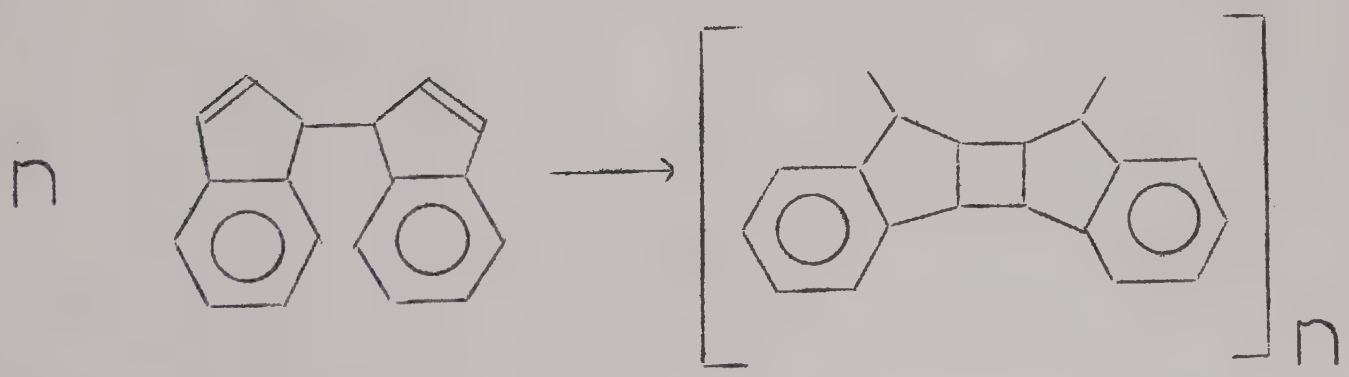
Contrairement à la plupart des autres dérivés de l'indène dont les polymérisations ont déjà été étudiées, le poly bis (indényl - 1) est un diène.

CAILLAUD (48) a obtenu pour la première fois le bis indényl - 6, mais son homopolymérisation donne des produits infusibles et insolubles, donc fortement réticulés. Les liaisons éthyléniques de chaque radical indényle réagissent donc indépendamment l'une de l'autre et semblent incapables de donner lieu à une polymérisation concertée.

Par contre, MARECHAL (51) a obtenu des polymères du bis indényl - 1 dont les viscosités intrinsèques atteignent 1,5 100 cm3/g.

Nous avons montré que les masses molaires sont plus élevées que prévu, car le coefficient α de MARK-HOUWINK est inférieur à 0,5. Certains échantillons atteignent 20.10^6 tout en restant solubles.

Il faut donc admettre, comme le propose MARECHAL (51), que les réactions successives se font essentiellement selon l'équation :



La création d'un cycle butanique n'est pas incompatible avec la stabilité thermique du produit. Nous avons relevé dans la littérature, en particulier les points de fusion élevés du diéthyl ester cyclobutane (228,5°C) et des dicoumarines (cis: 262°C, trans : > 275°C).

Une telle structure devrait conférer au poly bis (indényl - 1) une forte rigidité se traduisant par des valeurs élevées des rayons de giration et une valeur de α (coefficient de MARK-HOUWINK) proche de 1.

Or, nous avons montré qu'il n'en était rien.

La théorie de FLORY prévoit que α ne peut prendre des valeurs inférieures à 0,5 (α = 0,5 pour un solvant Θ).

Nous avons cependant relevé dans la littérature de nombreux couples solvant-polymère pour lesquels α est inférieur à 0,5.

Nous en donnons quelques exemples, dans le tableau ci-dessous, pour lesquels toutes les masses molaires ont été mesurées par diffusion de la lumière :

Polymère	Solvant	Temp. °C	$K.10^5$ 100 cm3/g	α	Ref.
Polystyrène	Décaline	20	149	0,44	52
Polystyrène	Décaline	23	98	0,48	52
Polystyrène	Ethyl cyclo-hexane	70	-	0,46*	53
Poly (vinyl octa-decyl vinyl ether)	T. H. F.	30	224	0,35	54

* Valeur calculée d'après les mesures de $[\eta]$ et M publiées

Nous avons toujours obtenu des valeurs très faibles, parfois nulles ou négatives, du second coefficient du viriel.

Le benzène à 25°C joue donc le rôle d'un solvant vis-à-vis du poly bis (indényl - 1). Ceci explique que le coefficient α soit plus proche de 0,5 que de 1.

Par ailleurs, nous avons éliminé l'hypothèse de formation d'agrégats en solution par ce polymère.

Par contre, nous avons mis en évidence, à plusieurs reprises, l'existence de branchements nombreux et importants.

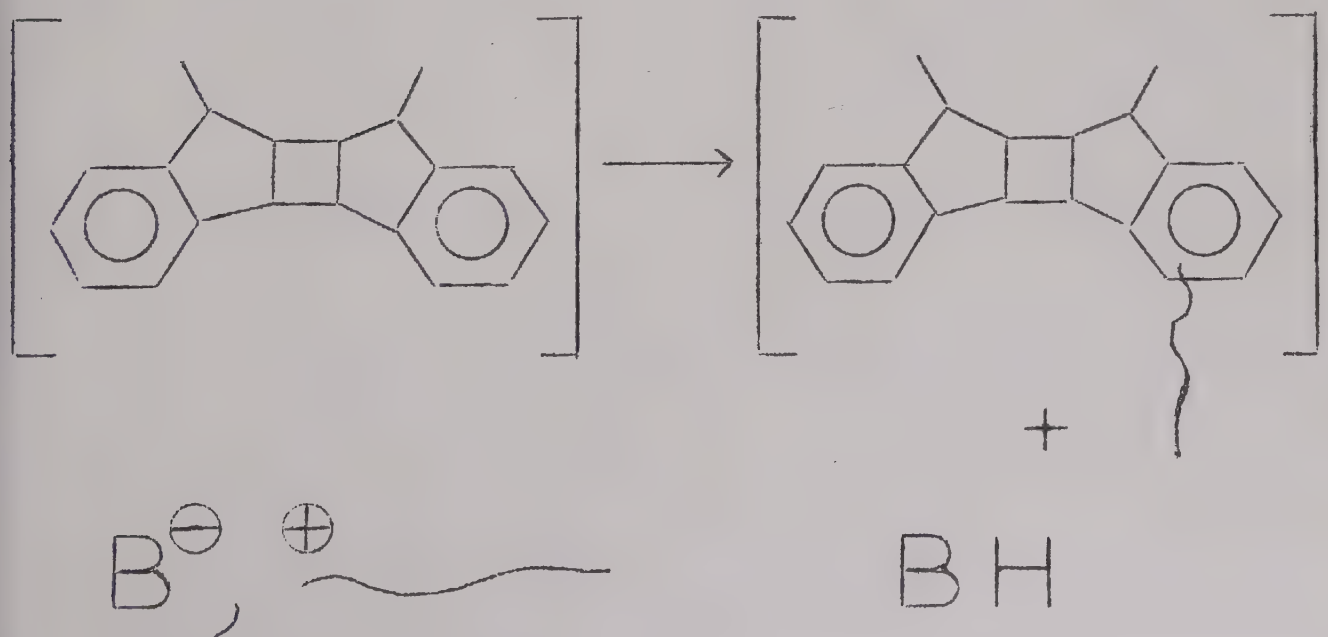
Nous pensons que ces branchements suffisent à expliquer les valeurs de α, comprises entre 0,40 et 0,45.

Nous avons d'ailleurs eu l'occasion de montrer que α était d'autant plus faible que l'échantillon correspondant apparaissait comme étant plus branché.

Origine des branchements

Nous pouvons envisager deux mécanismes différents conduisant à des ramifications du poly bis (indényl - 1).

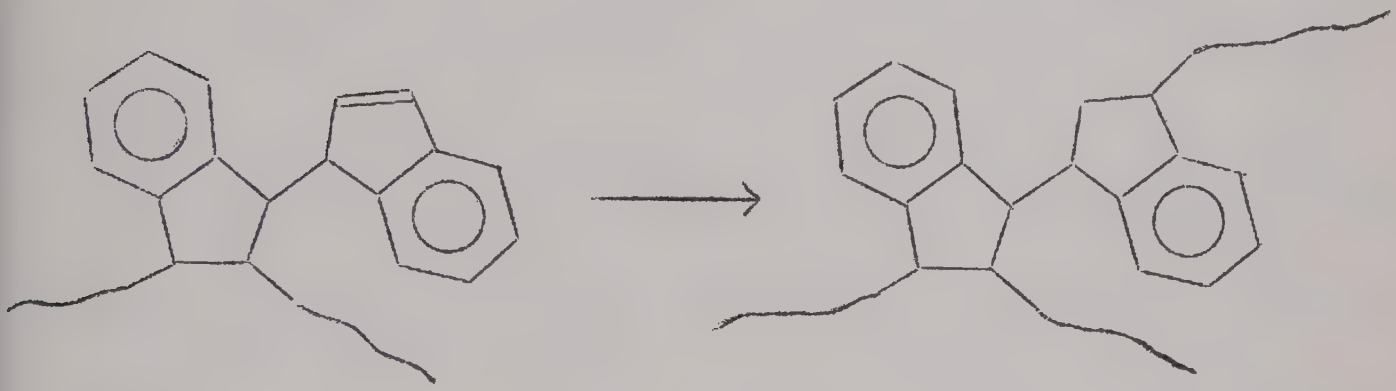
Le premier mécanisme consiste en une réaction du type Friedel et Crafts sur un cycle benzénique :



Ce mécanisme qui se produit lors de la polymérisation de l'indène et du diméthyl - 4,7 indène par exemple, est vraisemblable dans le cas du bis (indényl - 1), bien que nous n'ayons pas fait l'étude quantique des superdélocalisabilités pour ce monomère.

Le deuxième mécanisme est lié à la présence de doubles liaisons résiduelles dans le polymère.

Ces doubles liaisons, dont l'existence a été prouvée par MARECHAL, qui les a dosées par bromation, et dont nous avons montré que leur hydrogénation ne modifiait pas les propriétés en solutions du polymère, peuvent être le siège d'une initiation cationique et le point de départ d'une chaîne latérale :



D'une part l'étude des modèles moléculaires ne fait pas apparaître d'empêchement stérique.

D'autre part nous avons déjà fait la remarque que la polymérisation du bis (indényl - 1) se poursuit alors même que le taux de conversion est égal à 1 (rendement 100 %).

L'influence de la durée de réaction est ainsi particulièrement importante pour ce monomère, et il est généralement possible d'obtenir un produit insoluble, quelles que soient les concentrations en monomère et en initiateur, si on laisse la réaction se poursuivre un temps suffisant, ce qui n'est pas le cas des autres monomères de la série indénique.

Ce mécanisme, basé sur la consommation des doubles liaisons résiduelles, apparaît donc comme très vraisemblable.

Il semble par conséquent difficile de trancher entre ces deux mécanismes possibles, l'un et l'autre pouvant également intervenir en cours de polymérisation.

L'étude comparative des branchements des échantillons FD et FE permet cependant une approche du problème.

Nous avons vu que l'un et l'autre présentaient des branchements, particulièrement pour les molécules de masses molaires élevées.

L'échantillon FD est apparu à plusieurs reprises comme globalement plus branché que FE, si nous exceptons les premières fractions de FE qui sont particulièrement ramifiées.

Or nous avons vu que FD donnait un pic exothermique de post-polymérisation très important, présent également dans les premières fractions, alors que ce pic est pratiquement absent pour FE et ne s'y observe que dans les dernières fractions.

Cette constatation suggère que le premier mécanisme de branchement est prépondérant lors de la polymérisation de FD, alors que le deuxième mécanisme s'est particulièrement manifesté lors de la polymérisation de FE.

Cette conclusion semble en accord avec les conditions expérimentales de ces deux polymérisations.

Rappelons que les concentrations en monomère et en initiateur étaient les mêmes dans les deux cas, mais que la température était plus élevée de 2°C pour FD.

Or il a été constaté d'une manière générale que les basses températures favorisaient l'obtention de polymère linéaire (par voie cationique).

Les conditions étaient plus en faveur du mécanisme du type Friedel et Crafts pour FD que pour FE.

Par contre, la durée de réaction plus longue de FE (10 mn), alors que le rendement était déjà égal à 100 % au bout de 6 mn, favorise la réaction des chaînes encore actives sur les doubles liaisons résiduelles, puisqu' elles ne sont plus en compétition avec celles du monomère.

Ce type de réaction peut être extra ou intra moléculaire, créant dans ce dernier cas des pontages internes.

Rappelons à ce sujet, l'analogie du comportement des premières fractions FE avec celui de molécules en anneau.

Il serait intéressant de poursuivre ce travail en recherchant si l'augmentation de la température de polymérisation conduit à des polymères plus branchés sans diminution du nombre de doubles liaisons résiduelles.

C O N C L U S I O N

Nous avons réalisé l'étude physicochimique des polymères du bis (indényl - par osmométrie, diffusion de la lumière, viscosimétrie et chromatographie sur gel perméable, ainsi qu'une étude par analyse thermique différentielle.

Nous avons pu montrer que le benzène à 25°C était un mauvais solvant, pratiquement un solvant Ξ , du poly bis (indényl - 1).

Nous avons pu mettre en évidence l'existence de branchements sur les chaîne de poly bis (indényl - 1), particulièrement celles ayant les plus fortes masses molaires et que les branchements dépendent des conditions de polymérisation.

Nous avons pu établir les relations empiriques de MARK-HOUWINK pour un grand intervalle de masses molaires :

- Echantillon le moins branché $\{\eta\}$ 100 cm3/g = $9,2\ 10^{-4}\ M^{0,45}$

- Echantillon le plus branché $\{\eta\}$ 100 cm3/g = $14,4.\ 10^{-4}\ M^{0,40}$

Nous avons amorcé une discussion sur l'origine de ces branchements.

Cette étude nous a permis de constater que le rapport $\frac{A2 \cdot Mp}{\{\eta\}}$ restait sensiblement constant, malgré l'existence des branchements.

Enfin, nous avons montré que la fonction log-normale représentait assez bien la distribution des polymères du bis (indényl - 1).

B I B L I O G R A P H I E

(1) E. MARECHAL, P. EVRARD et P. SIGWALT, Bull. Soc. Chim., 1968 p 2049

(2) E. MARECHAL, P. EVRARD et P. SIGWALT, Bull. Soc. Chim., 1969 p 1981

(3) E. MARECHAL et P. EVRARD, Bull. Soc. Chim., 1969 p 2039

(4) P. CAILLAUD, J.M. HUET et E. MARECHAL, Bull. Soc. Chim., 1970 p 1473

(5) E. MARECHAL, J.J. BASSELIER et P. SIGWALT, Bull. Soc. Chim., 1964 p 1740

(6) P. SIGWALT et E. MARECHAL, Europ. Polym. J., 1966, 2, p 15

(7) P. SIGWALT, J. Polym. Sci., 1961, 52, p 15

(8) V. GRIGNARD et Ch. COURTOT, C.R., 1912, 154, p 362

(9) E. MARECHAL, Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris (1965)

(10) TORTAI, Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Rouen (1969)

(11) HUGGINS, J. Physic. Chem., 1938, 42, p 911 et 1939, 43, p 439

(12) I. BKOUCHE-WAKSMAN, Thèse présentée le 21.3.62 à la Faculté des Sciences de Paris

(13) "Light Scattering in Physical Chemistry", STACEY, London (1956)

(14) "Light Scattering from Dilute Polymer Solutions", I.S.R.S. 3, Mc Intyre - Gornick Editors, N.Y. (1964)

(15) B.H. ZIMM, J. Chem. Phys., 1948, 16, p 1099

(16) W.H. STOCKMAYER et M. FIXMAN, Symposium on Branched Molecules, N.Y. Academy of Sciences (1953)

(17) H. BENOIT, J. Pol. Sci., 1953, 11, p 597

(18) P. DEBYE, J. Phys. and Coll. Chem., 1947, 51, p 18

(19) B.H. ZIMM et W.H. STOCKMAYER, J. Chem. Phys., 1949, 17, p 1301

(20) P.J. FLORY, Chem. Revs, 1946, 39, p 137

(21) H. KUHN, W. KUHN et A. SILEBERG, J. Polym. Sci., 1954, 14, p 193

(22) S. NEWMAN, W.R. KRIGBAUM, C. LAUGIER et P.J. FLORY, J. Polym. Sci., 1948, 3, p 376

(23) C.D. THURMOND et B.H. ZIMM, J. Poly. Sci., 1952, 8, p 477

(24) B.H. ZIMM et R.W. KILB, J. Poly. Sci., 1959, 37, p 19

(25) L.H. CRAGG et G. R. H. FERN, J. Poly. Sci., 1953, 10, p 185

(26) B.H. ZIMM, J. Chem. Phys., 1946, 14, p 164

(27) P.J. FLORY, J. Am. Chem. Soc., 1943, 65, p 372

(28) P. OUTER, C.I. CARR et B.H. ZIMM, J. Chem. Phys., 1950, 18, p 830

(29) Ph.D. CASSASSA, hèse, Am. Chem. Soc., 1954, 76-3, p 422

B I B L I O G R A P H I E (suite)

(30) J. OTH et V. DESREUX, Bull. Soc. Chim. Belg., 1954, 63, p 285

(31) Q.A. TREMENTOZZI, P. DOTY et R.F. STEINER, J. Am. Chem. Soc., 1952, 74-2, p 70

(32) K.A. STACEY et P. ALEXANDER, Int. Symp. Macrom. Chem., Milan-Turin (1954) Ric. Sci. Mem. p 889

(33) P. DOTY, H. WAGNER et S. SINGER, J. Phys. Chem., 1947, 51, p 32

(34) F.F. NORD, M. BIER et S.N. TIMASHEFF, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, p 289

(35) J. CABANNES et Y. ROCARD, "La Diffusion Moléculaire de la Lumière", Les Presses Universitaires de Paris (1929)

(36) M.L. HUGGINS, J. Am. Chem. Soc., 1942, 64, p 1712

(37) P.J. FLORY, J. Phys. Chem., 1942, 46, p 132

(38) W.H. STOCKMAYER et E.F. CASSASSA, J. Chem. Phys., 1952, 20, p 1560

(39) M. MORTON et T.E. HELMINIAK, Symp. Int. Chim. Macrom., Montréal (1961)

(40) R. RIVEST et M. RINFRET, J. Chem. Phys., 1950, 18, p 1513

(41) P. DEBYE et W.M. CASHIN, J. Chem. Phys., 1951, 19, p 510

(42) R. TREMBLAY, M. RINFRET et R. RIVEST, J. Chem. Phys., 1952, 20, p 523

(43) W.G. Mc MILLAN et J.E. MAYER, J. Chem. Phys., 1945, 13, p 276

(44) C. LOUCHEUX, G. WEILL et H. BENOIT, Jour. de Chimie Physique, 1958, 7-8, p 540

(45) O.J. WALKER, J.R. et C.A. WINKLER, Canad. Journ. Of Research, 1950, 28 sect. B, p 298

(46) A.I. GOLDBERG, W.P. HOHENSTEIN et H. MARK, J. Poly. Sci., 1947, 2, p 503

(47) H. GARREAU, Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Rouen (1972)

(48) E. MARECHAL et P. CAILLAUD, C.R., 1968, 266c, p 447

(49) P. PIGANIOL, H. JEAU, G. VALLET et C. WIPPLER, "Microanalyse Organique - Masses Moléculaires" (tome IV) Masson et Cie - Paris (1961)

(50) P.M. HENRY, J. Poly. Sci., 1959, 36, p 3

(51) E. MARECHAL et P. SIGWALT, Bull. Soc. Chim., 1966, 3, p 1071

(52) T.G. FOX et P.J. FLORY, J. Polym. Sci. 1950, 5, p 745

(53) T.G. FOX et P.J. FLORY, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, p 1915

(54) J.G. FEE, W.S. PORT et L.P. WITNAUER, J. Polym. Sci., 1958, 33, p 95

(55) C.E.M. BAWN, Transaction of the Faraday Soc. 1951, XLVII, p 97